

RIE, N° 775.

N° D'ORDRE:

1558

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L. GAY.

Agrégé de l'Université, professeur de Lycée en congé;
Chargé des fonctions de Chef des Travaux
à la Faculté des Sciences de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — LA NOTION DE TENSION, D'EXPANSIBILITÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Juin 1914, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER, *Président.*
URBAIN, { *Examinateurs.*
PERRIN, {

PARIS.

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55

—
1914

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L. GAY,

Agrégé de l'Université, professeur de Lycée en congé ;
Chargé des fonctions de Chef des Travaux
à la Faculté des Sciences de Montpellier.



1^{re} THÈSE. — LA NOTION DE TENSION D'EXPANSIBILITÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juin 1914, devant la Commission d'Examen

MM. HALLER, *Président.*
URBAIN, *Examineurs.*
PERRIN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur..	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires. {	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÉNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRÜVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR A. HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Hommage de respectueux dévouement.

A

MONSIEUR DE FORCRAND DE COISELET,

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER.

Homage de reconnaissance
et de profond respect.

A

MONSIEUR BAUD,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE POITIERS.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

LA

NOTION DE TENSION D'EXPANSIBILITÉ.

INTRODUCTION.

L'ÉQUILIBRE OSMOTIQUE DE DEUX PHASES FLUIDES.

Gibbs (1) le premier, dès 1876, a introduit dans la thermodynamique les notions capitales de la paroi sémi-perméable et de l'équilibre osmotique.

Il avait donc, avant les travaux de Pfeffer (2) et de De Vries (3) prévu les phénomènes d'osmose.

Dans son Mémoire, Gibbs indique nettement les conditions de l'équilibre osmotique. Il y montre, en particulier, que l'équilibre établi pour un constituant commun aux phases considérées, n'entraîne nécessairement, ni l'équilibre osmotique pour les autres constituants, ni l'égalité des pressions subies par les phases.

Cependant les travaux de Gibbs restèrent en grande partie inconnus ou incompris.

(1) *Équilibre chimique* (trad. Le Chatelier, 1899), p. 45 à 50.

(2) *Osmotische Untersuchungen*, Leipzig, 1877.

(3) *Pringheims Jahrbücher*, t. XIV, 1884, p. 427; *Z. f. Phys. Chem.*, t. II, 1888, p. 415; t. III, 1889.

Cet auteur ne consacre d'ailleurs, à ces notions, qu'un court chapitre de son Mémoire, sans poursuivre les importants développements dont elles sont susceptibles.

Il était réservé à Van't Hoff (¹), grâce à sa magistrale discussion des résultats de De Vries, de faire entrer systématiquement ces notions dans l'étude de la Chimie physique.

L'artifice de la paroi semi perméable nous permet, en effet, d'introduire, *par voie réversible*, tel corps désiré dans une phase. Le champ d'application des équations générales de la thermodynamique s'en trouve donc considérablement augmenté.

Le travail présent a pour but d'apporter ma contribution à l'étude de l'état liquide.

J'ai entrepris ces recherches à Marseille, dans le laboratoire de M. Baud, actuellement Professeur à la Faculté des Sciences de Poitiers, je les ai achevées à Montpellier dans le laboratoire de M. de Forcrand de Coiselet.

Je prie ces maîtres bienveillants de vouloir bien me permettre de leur exprimer ici toute la sincère reconnaissance que je leur dois, pour les savants conseils et les encouragements qu'ils m'ont prodigués au cours de ce travail.

Je remercie également mon collègue et ami, M. F. Ducelliez, docteur ès-sciences Physiques, pour l'aide bienveillante qu'il a apportée à mon travail.

J'éviterai, autant que possible, au cours de cette étude, les idées préconçues et les hypothèses non vérifiées par un ensemble important d'expériences.

Dans mes raisonnements théoriques, je me laisserai uniquement conduire par les principes généraux de la thermodynamique en utilisant fréquemment l'artifice si souple et si fécond de la paroi semi perméable.

Considérons deux phases fluides 1 et 2 séparées par une paroi perméable à un seul de leurs constituants.

Soient T leur température, P_1 et P_2 , leurs pressions respectives, l'équilibre osmotique étant établi.

1° Nous faisons passer osmotiquement, de 1 à 2, une quantité dm

(¹) *Z. f. phys. Chem.*, t. I, 1887, p. 411 et 481.

du constituant, en maintenant T et P_1 constants, P_2 variant de façon telle que l'équilibre osmotique ne soit pas rompu.

Si dm est, par rapport aux masses des phases, un infiniment petit du deuxième ordre, P_2 variera d'un infiniment petit du même ordre.

Le travail effectué par le système est alors, à un infiniment petit du quatrième ordre près

$$dm \left(\frac{\partial V_2}{\partial m} P_2 - \frac{\partial V_1}{\partial m} P_1 \right) + P_2 \Delta V_2,$$

$\frac{\partial V}{\partial m}$: accroissement de volume de la phase considérée prise en quantité infinie, quand on lui ajoute, à pression et température constantes l'unité de masse du constituant ;

ΔV_2 : variation de volume de la phase 2 due à la variation de sa pression ;

2° Après avoir rendu la paroi entièrement imperméable, nous élevons *adiabatiquement* de dT la température du système. P_1 et P_2 sont devenus respectivement P'_1 et P'_2 ;

3° Nous portons P'_1 à $P_1 + dP_1$, P'_2 à une valeur telle que l'équilibre osmotique soit rétabli ;

4° Nous rétablissons la perméabilité de la paroi au seul constituant considéré.

Puis de nouveau, nous faisons passer osmotiquement, de 2 à 1 quantité dm du constituant, en maintenant la température $T + dT$ et la pression $P_1 + dP_1$ constantes.

Soit $P_2 + dP_2$ la pression de la phase 2 à la fin de l'osmose.

Le travail produit par le système durant cette nouvelle osmose est, à un infiniment petit du quatrième ordre près

$$dm \left[(P_1 + dP_1) \frac{\partial V_1}{\partial m} + P_1 \Delta \frac{\partial V_1}{\partial m} - (P_2 + dP_2) \frac{\partial V_2}{\partial m} - P_2 \Delta \frac{\partial V_2}{\partial m} \right] - (P_2 + dP_2) \Delta' V_2$$

$\Delta \frac{\partial V}{\partial m}$: variation du coefficient $\frac{\partial V}{\partial m}$ du fait des variations des pressions et de la température des phases.

$\Delta' V_2$: variation du volume de la phase 2 due à la variation de sa pression pendant l'osmose ;

5° Enfin, après avoir rendu une nouvelle fois la paroi imperméable, nous ramenons les deux phases à leurs pressions et leur température initiales en leur faisant suivre, individuellement, exactement les mêmes variations de température et de pression que précédemment, *mais en sens inverse*.

La seule différence entre les variations 2° et 3° et les variations inverses et que dans le premier sens le volume de la phase 2 est constamment supérieur de $\frac{\partial V_2}{\partial m} dm$ au volume de cette même phase durant le retour en sens inverse.

Le volume de la phase 1 est au contraire, dans le premier sens inférieur de $\frac{\partial V_1}{\partial m} dm$.

$\frac{\partial V}{\partial m}$ est à chaque instant pris avec sa valeur actuelle et non pas sa valeur initiale.

Le travail produit par le système durant les variations 2°, 3° et 5° est donc, à un infiniment petit du quatrième ordre près :

$$dm \left(P_2 \Delta \frac{\partial V_2}{\partial m} - P_1 \Delta \frac{\partial V_1}{\partial m} \right) - P_2 \Delta V_2 + (P_2 + dP_2) \Delta' V_2.$$

En faisant la somme des trois expressions précédentes, on obtient pour le travail total effectué par le système

$$dm \left(\frac{\partial V_1}{\partial m} dP_1 - \frac{\partial V_2}{\partial m} dP_2 \right)$$

toujours à un infiniment petit du quatrième ordre près.

Soit $\frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m}$ la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système, les deux phases étant prises en quantité infinie, pour faire passer osmotiquement de 1 à 2 l'unité de masse du constituant, la température et les pressions restant constantes.

La quantité *totale* de chaleur *absorbée* par le système à la température T est

$$dm \frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m}.$$

D'après le principe de Carnot, la quantité de chaleur *dégagée* par le système à la température T + dT est

$$dm \frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m} \frac{T + dT}{T}.$$

La quantité totale de chaleur fournie par le système est donc

$$dm \frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m} \frac{dT}{T}.$$

D'après le principe de l'équivalence, on a donc

$$(1) \quad \frac{\partial V_1}{\partial m} dP_1 - \frac{\partial V_2}{\partial m} dP_2 + E \frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m} \frac{dT}{T} = 0. \quad (1)$$

Si la paroi séparant les deux phases est perméable aux constituants A, B, C..., dans les seules proportions $aA, bB, cC, \dots$ (c'est-à-dire perméable au seul composé $aA, bB, cC, \dots$, dissociable) la relation précédente devient

$$\left(a \frac{\partial V_{1,A}}{\partial m_A} + b \frac{\partial V_{1,B}}{\partial m_B} + \dots \right) dP_1 - \left(a \frac{\partial V_{2,A}}{\partial m_A} + b \frac{\partial V_{2,B}}{\partial m_B} + \dots \right) dP_2 + E \left(a \frac{\partial Q_{1,2,A}}{\partial m_A} + b \frac{\partial Q_{1,2,B}}{\partial m_B} + \dots \right) \frac{dT}{T} = 0.$$

De la relation (1) on tire :

La température restant constante :

$$(1) \quad \frac{\partial V_1}{\partial m} dP_1 = \frac{\partial V_2}{\partial m} dP_2;$$

La pression de la première phase restant constante :

$$(2) \quad \frac{\partial V_2}{\partial m} dP_2 = E \frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m} \frac{dT}{T}.$$

La différence des pressions des deux phases restant constante :

$$(3) \quad \left(\frac{\partial V_2}{\partial m} - \frac{\partial V_1}{\partial m} \right) dP = E \frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m} \frac{dT}{T}.$$

Applications. — Tensions de vapeur des corps purs : $\frac{\partial V}{\partial m}$ est alors le volume spécifique du corps, V_l pour le liquide V_g pour la vapeur ; $\frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m}$ est la chaleur latente de vaporisation L .

On retrouve alors la relation de Poynting (2)

$$(4) \quad V_l dP_l = V_g dP_g,$$

qui donne la variation dP_g de la tension de vapeur d'un liquide quand on fait varier la pression P_l qu'il subit.

La règle classique de Regnault : la présence d'une atmosphère

(1) WASHBURN (*J. Chim. phys.*, t. VIII, 1910, p. 363), a établi une formule analogue à la relation (1) dans le cas où l'une des phases est le constituant considéré pur liquide ou gazeux.

(2) *Philos. Mag.*, 5^e série, t. XII, 1881, p. 32.

gazeuse ne change pas la tension de vapeur d'un liquide est en effet seulement approchée, *même dans le cas théorique d'un gaz parfaitement insoluble dans ce liquide.*

L'équation (2) devient

$$(5) \quad V_g dP_g = \frac{EL}{T} dT.$$

C'est l'équation de Lewis (1) qui donne la variation de la tension de vapeur d'un liquide dont on fait varier la température *sans changer la pression qu'il subit.*

Enfin l'équation (3) devient la relation classique de Clapeyron

$$(6) \quad (V_g - V_l) dP = \frac{EL}{T} dT,$$

qui relie la variation de tension de vapeur, avec la température, d'un liquide soumis à la seule pression de cette vapeur.

Cas où une seule phase est un corps pur. — On retrouve alors les relations de Washburn (*loc. cit.*)

$$(7) \quad \frac{\partial V}{\partial m} dP = V_0 dP_0.$$

la température restant constante (V_0 et P_0 : volume spécifique et pression du corps pur. P pression du mélange);

$$(8) \quad V_0 dP_0 = E \frac{\partial Q}{\partial m} \frac{dT}{T}.$$

la pression du mélange restant constante.

P_0 est, dans le cas où le corps pur est gazeux, la tension de vapeur partielle de ce corps dans le mélange.

Si le corps pur est liquide $P - P_0$ est la pression osmotique du mélange.

La relation (8) a été donnée par Nernst pour les tensions de vapeur sous la forme

$$V_0 dP_0 = EL \frac{dT}{T},$$

L est la chaleur latente de vaporisation du mélange pour le constituant considéré.

(1) *Proc. Americ. Acad.*, t. XXXVII, 1901, p. 53; *Z. Phys. Chem.*, t. XXXVIII, 1901, p. 205.

Solutions idéales. — Considérons deux phases de compositions telles qu'elles soient, à une même température T et une même pression P , en équilibre par rapport à un constituant commun.

La relation (3) montre qu'elles resteront en équilibre, quelle que soit cette température et cette pression, si l'on a constamment

$$(9) \quad \frac{\partial V_2}{\partial m} - \frac{\partial V_1}{\partial m} = 0$$

$$(10) \quad \frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m} = 0,$$

c'est-à-dire si par dilution directe (sans l'intermédiaire de la paroi semi-perméable) d'une même masse du constituant dans chacune des phases, prises en quantité infinie, la variation de volume et la chaleur dégagée $\frac{\partial q}{\partial m}$ sont les mêmes.

D'ailleurs si dans un certain intervalle de température et de pression l'une de ces conditions est réalisée, il en sera forcément de même de la seconde.

Soit en effet $\frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m}$ nul dans un intervalle de pression. Si $\frac{\partial V_1}{\partial m} - \frac{\partial V_2}{\partial m}$ n'est pas nul, pour un accroissement fini de la pression, on aurait un accroissement infini de la température. Physiquement, un tel phénomène est impossible.

On montrerait, de même, que si $\frac{\partial V_1}{\partial m} - \frac{\partial V_2}{\partial m}$ est nul dans un intervalle de température, il doit en être encore ainsi pour $\frac{\partial Q_{1,2}}{\partial m}$.

Ces conditions sont réalisées dans le cas des mélanges appelés par de nombreux auteurs *solutions idéales* et que Biron (1) nomme *mélanges de liquides isofluidiques*.

Ils se font, à partir des constituants, sans variation de volume et sans effet thermique.

Une condition évidente pour réaliser la solution idéale est l'absence de réaction chimique entre les constituants.

Ceux-ci doivent donc être normaux (non polymérisés ou dissociés), ou tout au moins leur degré de polymérisation ne doit pas varier; ils ne doivent pas réagir chimiquement l'un sur l'autre.

(1) *J. Soc. phys. chim. r.*, t. XLI, 1909, p. 569.

Brown ⁽¹⁾, Linelarger ⁽²⁾ et Biron (*loc. cit.*) ont constaté expérimentalement que les mélanges de liquides normaux satisfont assez sensiblement à la règle de la non variation du volume.

Cependant, d'après Biron ⁽³⁾, la condition d'absence de réaction chimique est insuffisante. Pour que deux liquides fussent isofluidiques, ils devraient, de plus, appartenir à un même groupe de corps vérifiant, entre eux, la loi des états correspondants et avoir des pressions critiques égales ou très voisines.

C'est, par exemple, le cas des éthers-sels isomères.

Remarquons que si les constituants, ou certains d'entre eux, sont proches du point critique, l'existence d'une solution idéale de ces corps est impossible même d'une façon seulement approchée; à moins que les conditions données par Biron pour l'isofluidisme ne soient extrêmement près d'être réalisées.

Au contraire, nous nous rapprocherons d'autant plus de la solution idéale que nous serons plus éloignés du point critique; c'est-à-dire quand nous serons, soit à un état gazeux de dilution suffisante, soit proche de la limite de compressibilité ⁽⁴⁾.

La limite à partir de laquelle les lois additives des mélanges ne sont plus applicables aux gaz se rapproche de l'état condensé quand la température s'élève.

Si nous admettons qu'à une température suffisamment élevée ces lois additives sont vérifiées, *quel que soit le degré de condensation du fluide*, le domaine total où elles s'appliquent deviendra continu : la région correspondant aux hautes températures servant de lien entre les deux régions considérées précédemment, dilution suffisante et voisinage de la limite de compressibilité.

Deux phases, constituées par des corps normaux, de composition telles qu'elles soient, à la même température et à la même pression, en équilibre osmotique pour un de leurs constituants, resteront donc en équilibre dans tout le domaine précédent, quelles que soient la température et la pression.

À l'état dilué, l'équilibre est établi si la teneur moléculaire (fraction

⁽¹⁾ *J. of. London Chem. Soc.*, t. XXXIX, 1881, p. 202.

⁽²⁾ *Americ. Chem. Journ.*, t. XVIII, 1896, p. 429.

⁽³⁾ *J. Soc. phys. chim. r.*, t. XLII, 1910, p. 167.

⁽⁴⁾ M. AMAGAT a montré que certains mélanges gazeux fortement comprimés obéissent à la règle d'additivité des volumes.

de molécule du constituant pour une molécule totale du mélange) est la même dans les deux phases.

Il en est de même dans tout le domaine.

Alors deux mélanges liquides ayant même teneur moléculaire pour un constituant commun auront, en particulier, même tension de vapeur partielle pour ce constituant.

Solutions quasi-idéales. — Nous nous sommes limités au cas où les variations de volume et les effets thermiques produits pendant le mélange des constituants sont nuls pour chacune des phases considérées.

Examinons le cas où, sans que les effets précédents soient nuls, les relations (9) et (10) sont néanmoins vérifiées entre deux phases en équilibre osmotique.

Il faudra nécessairement que les effets chimiques produits dans les deux phases, prises en quantité infinie, par la dilution de la même masse du même constituant, soient égaux.

Cette condition n'est pas suffisante. Ainsi que précédemment pour les solutions idéales, il vous faudra prendre les mélanges, soit à l'état suffisamment dilué, soit à assez haute température, soit dans le voisinage de leur limite de compressibilité.

IKéda ⁽¹⁾ nomme *solutions quasi-idéales* les mélanges où les variations de volume et les effets thermiques sont dus aux seules actions chimiques.

A l'état dilué, l'équilibre est établi entre les deux phases, si dans chacune d'elles : 1° les corps réagissant chimiquement sont les mêmes et ont, respectivement, des teneurs moléculaires égales ; 2° les teneurs pour le constituant normal considéré, ne réagissant pas, sont identiques ⁽²⁾.

L'équilibre persistera alors dans tout le domaine précédent.

Deux mélanges liquides répondant aux conditions de composition précédentes ont alors la même tension de vapeur partielle : 1° pour chacun de leurs constituants réagissant chimiquement ; 2° pour chacun de leurs constituants normaux dont les teneurs moléculaires sont égales.

⁽¹⁾ *J. of the College of Sc. Imper. Univ., Tokio (Japon)*, t. XXV, 10^e Mémoire, 1908.

⁽²⁾ La composition moléculaire sera rapportée aux molécules gazeuses des constituants.

Pour chacun des mélanges, la variation de volume à partir des constituants est alors la même, pour une molécule-gramme totale.

Il en est encore ainsi pour l'effet thermique à partir des constituants.

La dilatation, la compressibilité, la capacité calorifique totales, pour une molécule-gramme de chacun des mélanges, s'écarteront respectivement d'une égale quantité de la somme des dilatations, ou des compressibilités, ou des capacités calorifiques, particulières des constituants.

J'entends, par dilatation totale pour une molécule-gramme du mélange, le coefficient de dilatation thermique de ce dernier multiplié par son volume moléculaire; par dilatation particulière d'un constituant, son coefficient de dilatation à l'état pur multiplié par le volume du constituant entrant dans la composition d'une molécule du mélange.

De même pour les compressibilités ou les capacités calorifiques.

Remarquons bien que nous avons admis *a priori* que tels mélanges existent.

Je crois avoir, le premier, vérifié expérimentalement leur existence.

Étude des mélanges d'acide acétique et de liquides normaux.

— J'ai étudié, à 15°, les variations de volume produites dans les mélanges de l'acide acétique avec divers liquides normaux.

Les mélanges étaient faits synthétiquement, les poids des constituants appréciés au milligramme, le poids apparent était corrigé de la poussée de l'air (dans le cas de constituants dont les densités sont assez différentes, l'erreur sur la composition du mélange, commise en négligeant la correction précédente, peut devenir appréciable, par exemple pour le bromure d'éthylène et l'acide acétique, l'erreur pour la teneur moléculaire de l'acide acétique peut atteindre 0,0002).

Le mélange obtenu était placé dans un récipient de verre A dont le goulot rodé à l'émeri était muni d'un bouchon de verre portant deux tubulures (*fig. 1*).

L'une B, communiquait, par un tube de caoutchouc muni d'une pince, à un flacon de 1^l environ dans lequel on insufflait de l'air à l'aide d'une poire de caoutchouc.

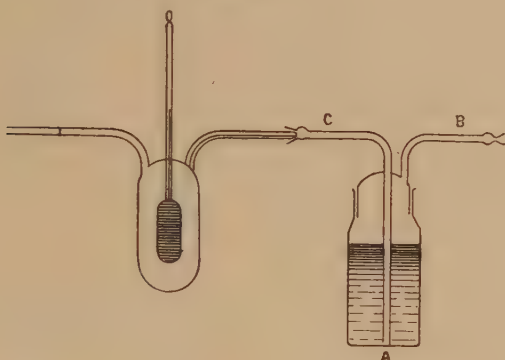
L'autre C s'ajustait à l'aide d'un rodage au tube capillaire d'un picnomètre de Springel d'une contenance de 35^{cm} environ.

Le liquide était refoulé, à l'aide d'une surpression, dans le picnomètre.

On évitait ainsi autant que possible l'évaporation.

Les densités étaient rapportées à l'eau à 4°.

Fig. 1.



Voici mes résultats (1) :

Acide acétique-toluène.

Acide acétique : poids moléculaire, 60; densité, 1,05584;
volume moléculaire, 58^{cm³}, 827.

Toluène : poids moléculaire, 92; densité, 0,86877;
volume moléculaire, 105^{cm³}, 897.

Teneur moléculaire en acide acétique.	Poids moléculaire.	Densité.	Volume moléculaire.	Volume moléculaire calculé.	Dilation pour 1 ^{mol} du mélange.
0,1301	86,237	0,88538	97,401	97,060	0,341 ^{cm³}
0,28879	82,757	0,89726	91,235	92,726	0,509
0,40897	78,913	0,91268	86,463	85,829	0,634
0,43583	78,0535	0,91635	85,179	84,511	0,668
0,49541	76,1445	0,92546	82,280	81,587	0,693
0,58264	73,354	0,94021	78,020	77,307	0,713
0,67269	70,474	0,95778	73,580	72,888	0,692
0,82039	65,746	0,99388	66,152	65,641	0,511
0,91555	62,7025	1,02335	61,272	60,971	0,301

(1) Tous les résultats sont rapportés à 1 molécule totale du mélange, le poids moléculaire de celui-ci est donc le poids moléculaire moyen; le volume moléculaire calculé, le volume moléculaire moyen; le volume moléculaire observé, le quotient du poids moléculaire moyen par la densité.

Acide acétique-xylène (mélange des isomères).

Xylène : poids moléculaire, 106; densité, 0,86747;
volume moléculaire, 122,194.

Teneur moléculaire en acide acétique.	Poids moléculaire.	Densité.	Volume moléculaire.	Volume moléculaire calculé.	Dilatation pour 1 ^{mol} du mélange.
0,23567	95,159	0,88741	107,232	106,789	0,443
0,32443	91,074	0,89689	101,547	100,987	0,560
0,43491	85,991	0,91057	94,440	93,765	0,675
0,49624	83,170	0,91923	90,481	89,756	0,725
0,59612	78,5785	0,93570	83,978	83,227	0,751
0,70037	73,783	0,95682	77,113	76,413	0,700
0,83632	67,528	0,99236	68,049	67,526	0,523

Acide acétique, bromure d'éthylène.

Bromure d'éthylène : poids moléculaire, 188; densité, 2,18510;
volume moléculaire, 86,037.

0,26505	154,074	1,95589	78,774	78,295	0,479
0,3623	141,643	1,86251	76,042	75,454	0,588
0,54165	118,670	1,67363	70,906	70,216	0,690
0,6321	107,114	1,56891	68,260	67,574	0,686
0,8345	81,194	1,30651	62,137	61,661	0,476

Acide acétique, bromure de propylène normal.

Bromure de propylène : poids moléculaire, 202; densité, 1,96122;
volume moléculaire, 102,997.

0,47396	134,698	1,64715	81,776	81,114	0,662
0,70310	102,160	1,43489	71,197	70,535	0,662
0,88255	76,678	1,22351	62,665	62,247	0,418

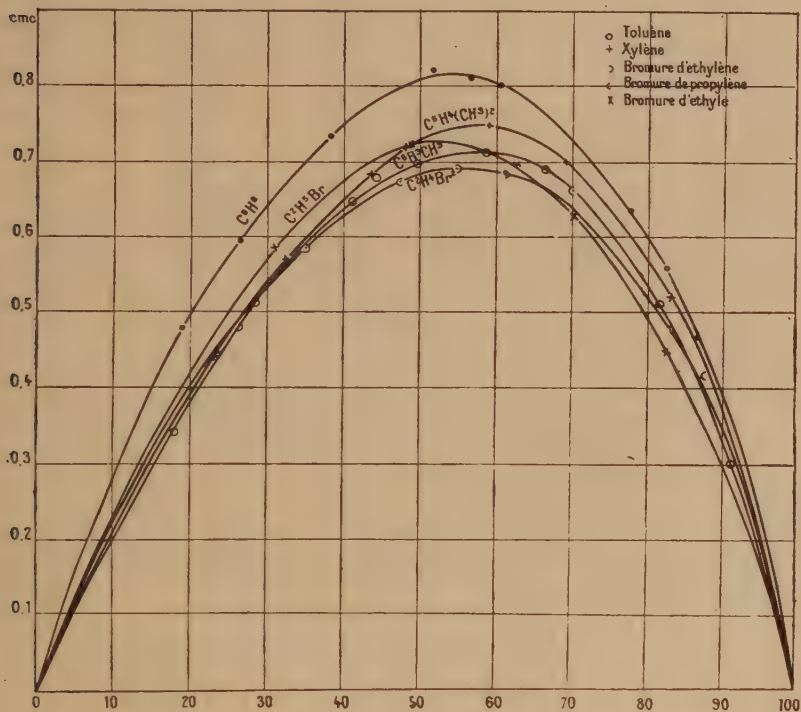
Acide acétique, bromure d'éthyle.

Bromure d'éthyle : poids moléculaire, 109; densité, 1,45641;
volume moléculaire, 74,842.

0,3131	93,6565	1,34202	69,788	69,201	0,587
0,5027	84,369	1,26847	66,512	65,787	0,725
0,6341	77,9275	1,21542	64,116	63,418	0,698
0,7026	74,5725	1,18721	62,813	62,185	0,628
0,8310	68,2825	1,13202	60,319	59,872	0,447

Si l'on porte dans un graphique (*fig. 2*) les teneurs en acide acétique en abscisse, les variations de volume en ordonnée, on obtient des courbes qui se localisent toutes dans une même région du graphique.

Fig. 2.



La règle de l'égalité de variation de volume est donc, pour ces mélanges, vérifiée de façon assez satisfaisante.

La concordance est particulièrement bonne par les mélanges $C^6H^5CH^3$, $CH^3 - CO^2H$ et $C^2H^4Br^2$, $CH^3 - CO^2H$.

Au contraire, les déterminations que j'ai faites pour d'autres liquides normaux donnent des résultats s'écartant nettement des précédents.

Par exemple, pour l'acide acétique et la benzine on obtient :

Acide acétique et benzine.

Benzine : poids moléculaire 78; densité, 0,88361;
volume moléculaire, 88,274.

Teneur moléculaire en acide acétique.	Poids moléculaire.	Densité.	Volume moléculaire.	Volume moléculaire calculé.	Dilatation pour 1 ^{mol} du mélange.
0,19056	74,570	0,90120	82,756	82,281	0,475
0,26746	73,186	0,90961	80,459	79,863	0,596
0,38564	71,0585	0,92430	76,878	76,147	0,731
0,51951	68,648	0,94351	72,759	71,937	0,822
0,56975	67,7445	0,95186	71,171	70,357	0,814
0,61093	67,003	0,95896	69,871	69,064	0,807
0,78192	63,9255	0,99382	64,323	63,685	0,638
0,82701	63,114	1,00491	62,805	62,247	0,558

Pour le nitrate d'éthyle on a, pour la teneur 0,55749 en $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$,
une dilatation de 0^{cm^3} , 223.

Pour $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$: $0,537^{\text{cm}^3}$ (teneur en acide acétique : 0,55969)
 » $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$: 0,592 (» » 0,64469)
 » $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}$: 0,509 (» » 0,42437)

Cette étude mériterait, peut-être, d'être étendue à un plus grand
nombre de mélanges et poursuivie, pour chacun d'eux, sur un certain
intervalle de température.

Un tel travail sortirait du cadre que je me suis tracé; la partie
précédente de mon travail n'étant qu'une introduction à l'étude des
tensions d'expansibilité.

CHAPITRE I.

LA NOTION DE TENSION D'EXPANSIBILITÉ.

L'entropie, les potentiels thermodynamiques, etc., sont des notions
mathématiques. *A priori* toutes ces notions sont équivalentes. Elles
sont des représentations algébriques *diverses* des *mêmes* principes
fondamentaux : de l'équivalence et de Carnot. Elles *valent ce que*
valent ces principes, s'appuient toutes sur les mêmes prémisses,
conduisent aux mêmes résultats.

Mais si, objectivement, aucune d'elles n'est *ni meilleure ni pire*, il n'en est pas de même au point de vue de la commodité de leur emploi.

Mathématiquement, la meilleure sera celle dont le maniement algébrique sera le plus facile, qui conduira au résultat cherché par les voies les plus courtes et les plus simples. Pour le physicien ou le chimiste, la meilleure est celle dont l'interprétation physique est la plus facile à dégager.

Leurs valeurs relatives dépendent donc, essentiellement, de qui est appelé à les employer.

Alors, par exemple, que le maniement de la notion d'entropie n'offre aucune difficulté au mathématicien, souvent le physicien, et surtout le chimiste, qui n'en voient pas nettement l'interprétation physique concrète, éprouvent, à la manier, une grande difficulté.

Au contraire, l'emploi de la pression osmotique, d'abord établie expérimentalement, convient particulièrement au chimiste. Elle correspond à des faits concrets qui lui sont familiers.

Van't Hoff, en donnant l'expression algébrique de la pression osmotique, en a fait une notion mathématique au même titre que les précédentes.

Toutefois, le maniement en est souvent pénible pour le mathématicien. Son emploi exige, à la fois, la connaissance des propriétés du mélange et du constituant pur par rapport auquel cette pression est prise. L'intervention des propriétés particulières de ce dernier complique le problème (¹).

Cette complication disparaît si le constituant pur en équilibre avec le mélange considéré suit les lois des gaz parfaits.

Nous avons vu que la tension de vapeur d'un liquide croît quand on comprime ce liquide.

Théoriquement, un liquide, même soumis à une forte compression, pourra conserver une tension de vapeur. C'est cette tension que M. Guillemain (²) nomme tension d'expansibilité du liquide.

Mais, la compression croissant indéfiniment, il n'en pourra être de même de la pression de la vapeur. En effet, la vapeur, théoriquement

(¹) Consulter WASHBURN, *loc. cit.*

(²) *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 38.

en équilibre avec le fluide, atteindra la limite où l'état gazeux reste possible.

Dans l'hypothèse de Van der Waals, cette limite est le maximum de l'isotherme donnant la pression en fonction du volume.

Au delà il n'y a plus, pour le liquide, de tension de vapeur possible.

La notion de tension d'expansibilité, telle que l'a posée M. Guillemin, ne s'applique donc qu'à un domaine restreint de l'état liquide.

J'appelle tension d'expansibilité d'un fluide une fonction π déterminée par cette convention, que la relation I (p. 5) s'applique au cas théorique de deux phases, dont l'une est le fluide étudié, l'autre le constituant considéré pris à l'état idéal de gaz parfait.

D'où :

$$\frac{\partial V}{\partial m} dP - \frac{1}{M} \frac{RT}{\pi} d\pi + E \mathcal{L} \frac{dT}{T} = 0$$

ou

$$(II) \quad d \log \pi = \frac{M}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial m} dP + E \mathcal{L} \frac{dT}{T} \right),$$

M est le poids moléculaire (en molécules gazeuses) du constituant considéré.

$\mathcal{L}$ est la chaleur latente d'idéalisation du fluide par rapport au constituant considéré. C'est la quantité de chaleur qu'il faudrait, théoriquement, fournir à la phase, prise en quantité infinie, pour faire passer osmotiquement, à température constante, l'unité de masse du constituant, de la phase dans le gaz parfait idéal.

Si $\mathcal{U}$ est l'énergie de l'unité de masse du gaz parfait, $\frac{\partial u}{\partial m}$ la variation d'énergie de la phase, prise en quantité infinie, quand on lui ajoute l'unité de masse du constituant, la température et la pression restant constantes, $\mathcal{L}$ est donné par la relation

$$E \mathcal{L} = \mathcal{U} - \frac{\partial u}{\partial m} - P \frac{\partial V}{\partial m} + RT.$$

En intégrant l'équation (II) on a

$$\log \pi_{P, T} = \log \pi_{P_1, T_1} + \frac{M}{R} \int_{P_1, T_1}^{P, T} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial m} dP + E \mathcal{L} \frac{dT}{T} \right).$$

Soit P_1 assez faible pour que le fluide se comporte comme un mélange de gaz parfaits, la tension d'expansibilité du fluide est alors,

pour chaque constituant, égale à la pression partielle due à ce constituant.

Si x est alors la teneur moléculaire de ce dernier,

$$\pi_{P_1, T_1} = P_1 x.$$

D'où :

$$(III) \quad \log \pi_{P, T} = \log (P_1 x) + \frac{M}{R} \int_{P_1, T_1}^{P, T} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial m} dP + E \mathcal{L} \frac{dT}{T} \right).$$

Cette équation nous permettra de calculer $\pi_{P, T}$ si, depuis une pression P_1 (assez faible pour pouvoir assimiler le fluide à un gaz parfait) jusqu'à l'état actuel nous connaissons $\frac{\partial V}{\partial m}$ et $\mathcal{L}$.

Il nous faut, de plus, connaître x . Si, à la pression P_1 et à la température T_1 , les constituants ne réagissent pas chimiquement entre eux, x est la teneur moléculaire brute, en molécules gazeuses, du constituant considéré.

S'ils réagissent entre eux, il faudra calculer x en appliquant la loi des masses.

Si les constituants, pris à l'état de gaz parfaits réagissent entre eux sans variation de volume, la composition chimique du fluide ne dépend pas de P_1 , x peut être calculé par la relation

$$\Sigma a \log x_a - \Sigma m \log x_m = K.$$

Corps pur. — Dans le cas d'un corps pur la relation (III) devient

$$(IV) \quad \log [\pi_0]_{P, T} = \log P_1 + \frac{M}{R} \int_{P_1, T}^{P, T} \frac{1}{T} \left(V_0 dP + E \mathcal{L}_0 \frac{dT}{T} \right).$$

V_0 et $\mathcal{L}_0$: volume spécifique et chaleur latente d'idéalisation du fluide pur.

Cette relation nous permettrait de calculer π_0 si nous connaissions l'équation d'état de ces corps.

Dans le cas d'un gaz suffisamment dilué mais non parfait, l'équation d'état de Van der Waals est très sensiblement vérifiée, du moins à température constante (alors le terme a de la pression interne est constant).

De

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$

on tire à température constante :

$$dP = \left[-\frac{RT}{(V-b)^2} + 2\frac{a}{V^3} \right] dV.$$

V volume moléculaire.

D'où, la température ne variant pas :

$$\log \pi_0 = \log P_1 + \int_{V_1}^{V_0} \left[\frac{2}{RT} \frac{a}{V^2} - \frac{V}{(V-b)^2} \right] dV.$$

Et en effectuant l'intégration, en remarquant que

$$\begin{aligned} \log P_1 &= \log RT - \log V_1, \\ \log \pi_0 &= \log \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2}{RT} \frac{a}{V}. \end{aligned}$$

Ou encore,

$$\pi_0 = \left(P + \frac{a}{V^2} \right) e^{\frac{b}{V-b} - \frac{2}{RT} \frac{a}{V}}.$$

En développant $e^{\frac{b}{V-b} - \frac{2}{RT} \frac{a}{V}}$ en série et ne retenant, en première approximation, que les premiers termes de cette série

$$\pi_0 = P + \frac{a - RTb}{V^2}.$$

Si nous admettons pour a et b les valeurs qu'on tire des constantes critiques d'après les formules

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8 P_c}.$$

les Tables de Landolt Börnstein et Meyerhoffer donnent pour les corps liquides, à la température ordinaire, $273 \times Rb$ égal environ à $\frac{4}{7}$ de a (entre $\frac{1}{6}$ et $\frac{1}{8}$).

Nous verrons ultérieurement ⁽¹⁾ que la pression interne de la vapeur de benzine peut être admise égale à 30^{mm} de mercure vers la pression atmosphérique et 80°C.

Si nous supposons alors le covolume de cette vapeur égal

(1) Page 51.

à 100^{cm^3} (¹), on obtient pour ordre de grandeur de $\frac{RTb}{V^2}$:

$$\frac{6 \times 10^4 \times 400 \times 100}{\left(2,23 \times 10^4 \times \frac{4}{3}\right)^2} = \frac{24}{9} = 2^{\text{mm}}, 6,$$

RTb est donc alors environ $\frac{4}{10}$ de a .

En résumé, nous pouvons admettre qu'en première approximation, la tension d'expansibilité d'une vapeur est égale à $P - \frac{a}{V^2}$, c'est-à-dire à la différence des pressions externe et interne et non pas à leur somme. Elle est donc inférieure à la pression observée.

Pour les corps gazeux à la température ordinaire, le rapport $\frac{RTb}{a}$ est supérieur à $\frac{1}{6}$, il est égal à $\frac{1}{5}$ pour NH_3 et Cl_2 , à $\frac{1}{4}$ pour les carbures d'hydrogène gazeux (sauf CH_4) et pour CO_2 , à $\frac{1}{2}$ pour O_2 , N_2 , A , NO , CH_4 .

La règle précédente pour le calcul de la tension d'expansibilité est alors de moins en moins applicable. Pour les gaz permanents précédents il faut diminuer la pression externe de la moitié environ de la pression interne.

Enfin, pour l'hydrogène, RTb serait le double de a ; il faudrait alors *augmenter* la pression externe de la pression interne.

Mélanges fluides. — Soit $\frac{\partial q}{\partial m}$ la chaleur de dilution d'un constituant donné dans le fluide, c'est la chaleur dégagée dans la dilution directe de l'unité de masse du constituant dans une quantité infinie du fluide.

Le principe de la conservation de l'énergie nous donne

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \frac{\partial q}{\partial m},$$

en soustrayant membre à membre les équations (III) et (IV) on obtient

$$(V) \quad \log \left[\frac{\pi}{\pi_0 x} \right]_{P,T} = \frac{M}{R} \int_{P_1 T_1}^{P,T} \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial m} - V \right) dP + E \frac{\partial q}{\partial m} \frac{dT}{T} \right].$$

(¹) Le volume de C_6H_6 est alors 96^{cm^3} , $\frac{1}{4}$ et l'on admet généralement, que le covolume dans les vapeurs est supérieur au volume du liquide.

Cette formule donne la tension d'expansibilité du mélange en fonction de la tension d'expansibilité du corps pur, pris à la même pression et à la même température, si l'on connaît, depuis P, T , jusqu'à P, T la variation de volume et l'effet thermique produits dans la dilution du corps pur considéré dans le mélange.

Nous avons vu qu'on définit solution idéale celle dont les constituants se mélangent sans variation de volume ni effet thermique.

Si ces deux conditions sont constamment réalisées dans tout le domaine continu : dilution gazeuse suffisante, haute température, voisinage de la limite de compressibilité, l'équation précédente devient

$$\pi = \pi_0 x.$$

C'est la règle de Linebarger-Zawidzki (¹).

Elle ne s'applique aux tensions de vapeur qu'autant que ces vapeurs suivent les lois des gaz parfaits.

Si l'on applique cette règle aux tensions de vapeur d'un mélange binaire, on en déduit facilement que la courbe donnant les pressions totales en fonction de la composition moléculaire du mélange est une ligne droite.

Ce fait a été vérifié pour la première fois par Guthrie (²) sur les mélanges de C^2H^5Cl et C^2H^5I .

Linebarger (*loc. cit.*), Hartmann (³), Lehfelt (⁴), Zawidzki (*loc. cit.*), ont vérifié cette règle pour de nombreux mélanges binaires, en déterminant, soit les tensions de vapeurs totales des mélanges, soit leurs tensions partielles.

Linebarger, le premier, a établi expérimentalement la proportionnalité de la tension de vapeur partielle avec la teneur moléculaire, toutefois, ses expériences n'offrent pas un grand degré de précision. C'est à Zawidzki que l'on en doit la première vérification faite avec une grande précision.

Si les vapeurs ne suivent pas les lois des gaz parfaits, la relation

(¹) LINEBARGER, *J. of Amer. Chem. Soc.*, t. XVII, n° 8, août 1895. — ZAWIDZKI, *Z. f. phys. Chem*, t. XXXV, 1900, p. 129.

(²) *Philos. Mag.* 5^e série, t. XVIII, 1884, p. 495.

(³) *Comm. from the Phys. laborat. Leiden*, n° 43, 1898.

(⁴) *Philos. Mag.*, 5^e série, t. XL, 1895, p. 397 et t. XLVI, 1898, p. 42.

devient, en première approximation,

$$p - \frac{\alpha}{V_2} = \left(p_0 - \frac{\alpha}{V_0^2} \right) x,$$

p tension de vapeur partielle du constituant dans le mélange, p_0 tension de vapeur du constituant pur (à la même température), V et V_0 volumes moléculaires de la vapeur du constituant aux pressions p et p_0 .

On n'a donc pas, ainsi que Dolezalek (1) pense l'avoir établi expérimentalement pour les solutions de CO_2 dans les liquides organiques :

$$p = \left(p_0 + \frac{\alpha}{V_0^2} \right) x.$$

Dolezalek croit, en effet, que lorsqu'une vapeur ne suit pas les lois des gaz parfaits, il faut, pour rétablir l'exactitude de la règle de Linebarger-Zawidzki, *ajouter*, à la pression externe, la pression interne.

Sa correction est donc de sens *contraire* à celle que l'on doit faire.

Examinons, en détail, le cas des solutions gazeuses diluées.

Si cette solution est dans le voisinage de sa limite de compressibilité, il n'en est pas de même du constituant considéré pur (le gaz liquéfié).

Alors, dans le cas d'une solution idéale, on a bien $\frac{\partial V}{\partial m}$ indépendant de la composition du mélange, d'où l'on déduit la tension d'expansibilité proportionnelle à la teneur moléculaire

$$\pi = Kx.$$

Mais $\frac{\partial V}{\partial m}$ est *nettement inférieur* au volume spécifique du constituant liquéfié, et par suite K est *nettement supérieur* à la tension d'expansibilité π_0 du constituant (*fig. 3*).

En effet, à une pression $\mathcal{P}$ suffisamment grande, le mélange et le corps pur sont tous deux dans le voisinage de leur limite de compres-

(1) *Z. f. phys. Chem.*, t. LXXI, 1910, p. 191. — DOLEZALEK se sert, dans ses calculs, des données expérimentales de Just (*Z. f. phys. Chem.*, t. XXXVII, 1901, p. 342).

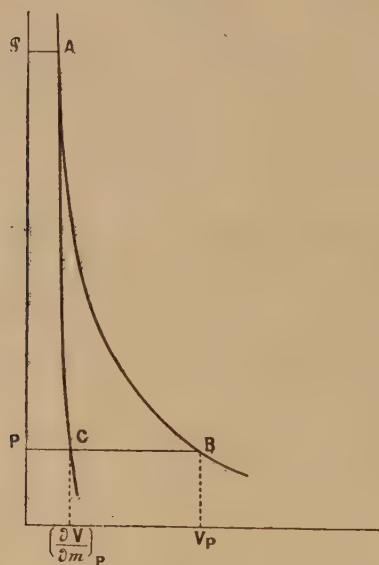
sibilité, alors on a

$$\left[\frac{\partial V}{\partial m} \right]_{\varphi} = V\varphi,$$

$$K\varphi = [\pi_0]_{\varphi},$$

abaïssons la pression de φ à P, la température restant constante.

Fig. 3.



On a

$$\log [\pi_0]_{\varphi} - \log [\pi_0]_P = \frac{M}{RT} \text{ aire PBA } \varphi,$$

$$\log K\varphi - \log K_P = \frac{M}{RT} \text{ aire PCA } \varphi.$$

D'où :

$$\log \frac{K_P}{[\pi_0]_P} = \text{aire CBA}.$$

Donc,

$$K_P > [\pi_0]_P.$$

Si donc, Dolezalek trouve la constante K supérieure à la tension de vapeur de CO_2 liquide, cela est dû au fait que ce gaz liquéfié est loin de sa limite de compressibilité et non que CO_2 gazeux ne suit pas les lois des gaz parfaits.

S'il est impossible de relier, d'une façon simple, K avec la tension

de vapeur réelle du constituant, dans le cas de CO_2 , il semble fort *aléatoire* de tenter de relier cette constante avec la tension de vapeur *imaginaire* d'un constituant pris à une température supérieure à sa température critique.

Or, c'est ainsi que Dolezalek tire des résultats de Just pour la solubilité de N_2 et de CO dans C^6H_6 : 2350^{atm} pour la tension de vapeur *imaginaire* de N_2 à 20° ; 3450^{atm} pour celle de CO .

Règle de Guldberg et Waage (1). — Jusqu'ici, en dehors des solutions idéales, nous n'avons pas étudié la variation des tensions d'expansibilité avec la composition du mélange.

Soit, dans un fluide, les constituants A, B, C, ..., M, N, ... capables de réagir selon



Nous pouvons refaire la démonstration théorique par laquelle Van't Hoff (2) a établi la loi d'action des masses, dans le cas où le fluide est un mélange de gaz parfaits.

Soient deux fluides, 1 et 2, à la même température, et contenant chacun les constituants A, B, C, ..., M, N, ...; les pressions et les compositions de ces fluides peuvent être respectivement identiques ou différentes.

Des corps de pompes (munis de pistons), en nombre égal à ces constituants, communiquent, respectivement avec les récipients qui renferment ces fluides, par l'intermédiaire de parois semi-perméables.

Chaque paire de parois n'est perméable qu'à un seul de ces constituants.

Les corps de pompe renferment respectivement a molécules de A, b molécules de B, etc., à l'état idéal de gaz parfaits; ceux correspondant aux constituants M, N, etc., sont vides, et leurs pistons au bas de leur course.

Supposons les parois communiquant au récipient 2 momentanément imperméables, et exerçons sur chacun des pistons les pressions $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_m, \pi_n, \dots$ respectivement égales aux tensions d'expansibilité du fluide 1.

(1) *Études sur les affinités chimiques*, Christianja, 1867.

(2) *Leçons de Chimie phys.* (traduct. Corvisy), 1^{re} Partie, 1898, p. 100.

Manœuvrons les pistons de façon à faire entrer osmotiquement dans le fluide 1 les a molécules de A, b molécules de B, etc., et à faire sortir du fluide m molécules de M, n molécules de N, etc.

Le fluide n'a pas changé, puisqu'on lui a ôté exactement (sous une forme chimique différente) ce qu'on lui a ajouté. Le travail correspondant à chaque piston est de la forme

$$aV\pi = aRT.$$

Le travail fourni au système est donc

$$(a + b + c + \dots - m - n - \dots)RT.$$

1° Rendons toutes les parois imperméables et amenons les pressions exercées sur chacun des pistons aux valeurs $\pi'_1, \pi'_2, \dots, \pi'_m, \pi'_n, \dots$ respectivement égales aux tensions d'expansibilité du fluide 2.

Le travail total effectué dans les détentes des gaz MN, etc., est :

$$\left(m \log \frac{\pi_m}{\pi'_m} + n \log \frac{\pi_n}{\pi'_n} + \dots\right)RT.$$

2° Rétablissons la perméabilité des parois communiquant avec le récipient 2 et manœuvrons les pistons de façon à introduire dans le fluide 2 les m molécules de M, n molécules de N, etc., et à en retirer a molécules de A, b molécules de B, etc.

Le travail fourni au système est

$$(m + n + \dots - a - b - c - \dots)RT.$$

3° Après avoir rendu de nouveau imperméables les parois, ramenons les pressions exercées sur les pistons à leurs valeurs initiales.

Le travail reçu par le système est

$$\left(a \log \frac{\pi_1}{\pi'_1} + b \log \frac{\pi_2}{\pi'_2} + \dots\right)RT.$$

Nous avons parcouru un cycle isothermique, le travail total est nul.

D'où :

$$a \log \frac{\pi_1}{\pi'_1} + b \log \frac{\pi_2}{\pi'_2} + \dots = m \log \frac{\pi_m}{\pi'_m} + n \log \frac{\pi_n}{\pi'_n} + \dots$$

Ou

$$\frac{\pi_1^a \pi_2^b \dots}{\pi_m^m \pi_n^n \dots} = \text{const.} = K.$$

Nous voyons donc que la démonstration de Vant' Hoff convient aux tensions d'expansibilité, puisque nous n'avons fait *aucune* hypothèse sur la nature des fluides 1 et 2.

La règle de Guldberg et Waage s'applique donc exactement aux tensions d'expansibilité. La valeur de la constante K est indépendante de la pression et de la composition, elle est la même que pour les gaz dilués.

Voyons comment varie K avec la température.

Nous savons qu'on a, à pression constante,

$$d \log \pi = \frac{M}{RT^2} E \mathcal{L} dT = \frac{E \mathcal{L}_M}{RT^2} dT,$$

$\mathcal{L}_M$ étant la chaleur moléculaire d'idéalisation.

D'où :

$$\begin{aligned} d(a \log \pi_1 + b \log \pi_2 + \dots - m \log \pi_m - \log \pi_n - \dots) \\ = \frac{E}{RT^2} (a \mathcal{L}_{M1} + b \mathcal{L}_{M2} + \dots - m \mathcal{L}_{Mm} - n \mathcal{L}_{Mn} - \dots) dT, \end{aligned}$$

$$d \log K = \frac{E}{RT^2} (a \mathcal{L}_{M1} + b \mathcal{L}_{M2} + \dots - m \mathcal{L}_{Mm} - n \mathcal{L}_{Mn} - \dots) dT.$$

Évaluons cette dernière somme entre parenthèses :

1° Enlevons, osmotiquement, à température constante et à la pression P , a molécules de A, b molécules de B, etc., au fluide.

La variation d'énergie du système est

$$P \Delta V - (a + b + \dots) RT + E(a \mathcal{L}_{M1} + b \mathcal{L}_{M2} + \dots),$$

ΔV variation de volume du fluide.

Amenons tous les gaz parfaits idéaux à la même pression p , la variation d'énergie est nulle; mélangeons les gaz *sans changer la pression*. Si ΔQ est la chaleur dégagée dans leur réaction chimique, N le nombre final des molécules, la variation de l'énergie est

$$- RT(N - a - b - \dots) - E \Delta Q.$$

La variation totale de l'énergie est donc

$$\begin{aligned} P \Delta V - (a + b + c + \dots) RT + E(a \mathcal{L}_{M1} + b \mathcal{L}_{M2} + \dots) \\ - (N - a - b - \dots) RT - E \Delta Q = P \Delta V + E(a \mathcal{L}_{M1} + b \mathcal{L}_{M2} + \dots) - NRT - E \Delta Q. \end{aligned}$$

2° Mais nous pouvons faire les mêmes opérations en enlevant au fluide m molécules de M, n molécules de N, etc.

La variation totale de l'énergie est

$$P \Delta V + E(m \mathcal{L}_{Mm} + n \mathcal{L}_{Mn} + \dots) - NRT + E \Delta Q'.$$

Dans les deux cas, l'état initial est le même, il en est encore ainsi de l'état final; la variation totale de l'énergie est donc la même.

D'où :

$$(a \mathcal{L}_{M1} + b \mathcal{L}_{M2} + \dots - m \mathcal{L}_{Mm} - n \mathcal{L}_{Mn} - \dots) = \Delta Q - \Delta Q'.$$

La différence $\Delta Q - \Delta Q'$ est évidemment égale, puisque l'état final est le même dans les deux cas, à la chaleur dégagée dans la transformation, à *pression constante*, de a molécules de A, b molécules de B, etc., en m molécules de M, n molécules de N, etc.; cette quantité est appelée *chaleur de réaction à pression constante*. Si nous la désignons par Q on a :

$$(a \mathcal{L}_{M1} + b \mathcal{L}_{M2} + \dots - m \mathcal{L}_{Mm} - n \mathcal{L}_{Mn} - \dots) = Q.$$

D'où :

$$d \log K = \frac{EQ}{RT^2} dT.$$

Remarquons bien, toutefois, que par les raisonnements précédents nous n'établissons, théoriquement, la règle de Guldberg et Waage *que pour les seules tensions d'expansibilité*.

Pour pouvoir en déduire que cette règle s'applique encore aux concentrations moléculaires ou aux teneurs moléculaires ⁽¹⁾ (dans ce dernier cas, la pression et la température étant constantes) il faudra admettre une relation de proportionnalité entre ces concentrations (ou ces teneurs) et les tensions d'expansibilité correspondantes.

Jusqu'ici, cette proportionnalité a été admise par la grande majorité des auteurs, dans le cas des gaz dilués.

En d'autres termes, un gaz parfait pur, en équilibre osmotique avec un mélange de gaz parfaits, réagissant chimiquement ou non, aurait, nécessairement, même concentration moléculaire de part et d'autre de la paroi semi-perméable.

Plank ⁽¹⁾, Dolezalek ⁽²⁾, Bein ⁽³⁾, Ikéda ⁽⁴⁾, admettent que pour

⁽¹⁾ La concentration moléculaire est le nombre de molécules *libres* du corps considéré dans l'unité de volume. La teneur moléculaire est ce nombre de molécules pour 1 molécule totale du mélange.

⁽¹⁾ *Leçons de thermodynamique* (trad. R. Chevassus), 1913.

⁽²⁾ *Z. f. phys. Chem.*, t. LXIV, 1908, p. 727, et t. LXXI, 1910, p. 191.

⁽³⁾ *Z. f. phys. Chem.*, t. LXVI, 1908, p. 257.

⁽⁴⁾ *J. of the College Sc. Imper. Univ. Tokio (Japon)*, t. XXV, 10^e Mémoire, 1908.

les mélanges liquides au sein desquels s'établissent des équilibres chimiques, les tensions de vapeurs partielles ⁽¹⁾ sont proportionnelles aux teneurs moléculaires.

Alors la règle de Guldberg et Waage devient, pour les gaz dilués, $c_1 c_2$, etc., étant les concentrations moléculaires;

$$\frac{c_1^a c_2^b}{c_m^m c_n^n} = K.$$

Pour les liquides elle prend la forme x_1, x_2 , etc., étant les teneurs moléculaires.

$$\frac{x_1^a x_2^b}{x_m^m x_n^n} = \dots = K.$$

Ces deux dernières formules sont alors l'expression de la loi des masses; on y fait, en effet, intervenir les quantités massives des corps considérés.

La validité de la loi des masses, appliquée aux gaz dilués, a amené une controverse entre M. Colson ⁽²⁾ d'une part et MM. Langevin ⁽³⁾. Le Chatellier ⁽⁴⁾, Carvallo ⁽⁵⁾, Guye ⁽⁶⁾, d'autre part.

Il est impossible d'établir, théoriquement cette loi en se basant *uniquement* sur les *axiomes* fondamentaux de la thermodynamique : les principes de l'équivalence et de Carnot.

Gibbs (*loc. cit.*, p. 186), l'a établie en partant de la loi expérimentale suivante :

Si l'on considère plusieurs substances solides ou liquides simultanément en équilibre avec un mélange de leurs vapeurs respectives, la pression de ce mélange est égale à la somme des pressions des vapeurs émises à la même température par ces substances prises séparément.

M. Le Chatelier part des deux lois des mélanges des gaz (ou de Dalton) et de la constance des tensions de vapeur en présence des gaz étrangers ⁽⁷⁾.

⁽¹⁾ Il faudrait dire, plus exactement : les tensions d'expansibilité.

⁽²⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. CLIV, p. 276, 933, 1420, 1589, 1801; t. CLV, 1912, p. 719.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. CLIV, 1912, p. 594.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, t. CLIV, p. 1563, t. CLV, 1912, p. 753.

⁽⁵⁾ *Ibid.*, t. CLIV, 1912, p. 1590.

⁽⁶⁾ *Ibid.*, t. CLV, 1912, p. 149.

⁽⁷⁾ Dans les hypothèses de GIBBS et de M. LE CHATELIER on néglige l'accroissement (extrêmement faible) de tension de vapeur dû à la surpression subie par la substance solide ou liquide. On admet de plus l'insolubilité parfaite des vapeurs étrangères dans cette substance.

Van't Hoff, enfin, a donné une démonstration de la loi des masses exclusivement cinétique (1).

Conditions de stabilité d'un fluide. — Considérons un mélange fluide en équilibre osmotique avec un constituant pris à l'état idéal de gaz parfait.

La température et la pression restant constantes, faisons passer osmotiquement, de la phase gazeuse idéale dans le mélange, une quantité infiniment petite du constituant.

Si le fluide était, primitivement, dans un état d'équilibre stable, le système tendra à reprendre cet état initial.

Pour empêcher le retour, par osmose, du constituant considéré dans la phase idéale, il sera nécessaire d'augmenter la pression de cette phase.

D'où la règle de stabilité :

« Un fluide est dans un état d'équilibre stable quand, par addition à ce fluide de l'un quelconque de ses constituants, sa tension d'expansibilité, par rapport à ce corps, augmente, la température et la pression restant constantes. »

On en déduit facilement, qu'à température et pression constantes, la tension d'expansibilité d'un fluide par rapport à une combinaison (stable ou partiellement dissociée) passe par un maximum quand la composition du fluide est celle de ce corps.

Par exemple dans un mélange de NH_3 et H_2O la tension d'expansibilité par rapport à l'hydrate NH_4OH est maximum pour le mélange équimoléculaire des deux constituants.

Règle de Duhem-Margules. — Soit un mélange dont la composition brute est celle de la combinaison *dissociable* $\text{A}^a\text{B}^b\text{C}^c$ la tension d'expansibilité de ce mélange par rapport à la combinaison passe alors par un maximum. Pour une variation quelconque de la composition du mélange, la température et la pression restant constantes, on a donc, en appliquant la règle de Guldberg et Waage,

$$d \log \pi_{\text{A}^a\text{B}^b\text{C}^c} = a d \log \pi_{\text{A}} + b d \log \pi_{\text{B}} + c d \log \pi_{\text{C}} + \dots = 0.$$

D'après Ostwald nous pouvons considérer que toute combinaison chimique est possible tout au moins en quantité infinitésimale.

(1) *Leçons de Chimie phys.* (traduct. Corvisy), *loc. cit.*

La relation

$$a d \log \pi_A + b d \log \pi_B + \dots = 0$$

sera donc générale.

a , b et c indiquent alors la composition *brute* du mélange en molécules gazeuses (a , molécules de A; b , molécule de B, etc.) sans se préoccuper des réactions effectives entre ces molécules.

Cette relation a été donnée par MM. Duhem ⁽¹⁾ et Margules ⁽²⁾ dans le cas des mélanges binaires sous la forme

$$\frac{d \log p_1}{d \log X} = \frac{d \log p_2}{d \log (1 - X)}$$

(p_1 , p_2 , tensions de vapeurs partielles; X , teneur moléculaire brute ⁽³⁾ du constituant 1).

Nernst ⁽⁴⁾ a généralisé cette relation au cas d'un nombre quelconque de constituants :

$$a \frac{dp_a}{p_a} + b \frac{dp_b}{p_b} + \dots = 0,$$

p_a , p_b , etc. sont les tensions de vapeur partielles du mélange; a , b , etc., ont la même signification que précédemment.

Remarquons que ces relations, approchées dans le cas des tensions de vapeur, deviennent rigoureuses quand on les applique aux tensions d'expansibilité, cela à condition que la pression exercée sur le fluide reste constante.

Margules (*loc. cit.*), Zawidzki (*loc. cit.*) ont vérifié expérimentalement pour des mélanges binaires, la règle de Duhem-Margules. En particulier, les mesures très précises de Zawidzki montrent, qu'en général, les tensions de vapeur partielles calculées par cette règle concordent à 1 pour 100 avec celles déduites de l'expérience.

Cas des mélanges pour lesquels les effets de volume et les effets thermiques sont respectivement identiques :

Considérons plusieurs mélanges qui (tout au moins, dans le do-

⁽¹⁾ *Mécanique chimique.*

⁽²⁾ *Sitzungsber, der Wiener Akad.*, t. II, 1895, p. 104 et 1243.

⁽³⁾ Fraction de molécule du constituant pour 1 molécule totale du mélange en supposant que les constituants ne réagissent chimiquement.

⁽⁴⁾ *Z. f. phys. Chem.*, t. XXXVIII, 1901, p. 487.

maine continu : dilution suffisante, haute température, voisinage de la limite de compressibilité) se produisent, à partir des constituants, avec des variations de volume et des effets thermiques respectivement identiques, la température et la pression de chacun de ces mélanges étant les mêmes.

Nous avons vu (p. 9) que dans ces mélanges en outre de corps normaux, chimiquement inactifs dont la nature peut varier, les constituants réagissant entre eux sont les mêmes et ont des teneurs moléculaires respectivement égales.

Alors la variation de volume $M\left(\frac{\partial V}{\partial m} - V\right)$ produite dans la dilution d'une molécule d'un *constituant normal* dans une quantité infiniment grande de l'un quelconque de ces mélanges ne dépend ni de la nature de ce constituant, ni du mélange considéré.

Il en est de même de la chaleur moléculaire de dilution $\frac{\partial q}{\partial m} \bar{M}$

Il en sera encore ainsi du terme

$$\frac{M}{R} \int_{P_1, T_1}^{P, T} \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial m} - V \right) dP + E \frac{\partial q}{\partial m} \frac{dT}{T} \right]$$

dans l'équation V (p. 19).

Si nous représentons par $\log A$ ce terme, nous obtenons la relation

$$\pi = \pi_0 A x,$$

π , tension d'expansibilité du fluide par rapport à un constituant normal; π_0 , tension d'expansibilité de ce constituant pur; x , teneur moléculaire de ce constituant dans le fluide *pris à la température T, et à la pression P*.

Si N est le nombre total de molécules *simples entrant*, à T, et P, dans la formation de l'unité de volume du fluide, N' le nombre total de molécules contenues dans ce volume, après établissement de l'équilibre chimique, X la teneur moléculaire brute du constituant normal considéré dans le mélange, on a

$$x = \frac{N}{N'} X,$$

D'où

$$\pi = \pi_0 A \frac{N}{N'} X.$$

Le rapport $\frac{N}{N'}$, ne dépend pas du mélange considéré ⁽¹⁾ on obtient donc finalement la relation

$$\pi = \pi_0 K X,$$

K est un coefficient qui ne dépend ni du mélange ⁽¹⁾ ni du constituant considérés. Il varie avec la température, la pression, la nature et les teneurs moléculaires des constituants chimiquement actifs.

Rappelons que la tension de vapeur partielle en un constituant actif de tel mélange ne dépend pas de la nature des constituants normaux inactifs, il en est ainsi de la tension d'expansibilité par rapport à un constituant actif.

Cas où les variations de volume et les effets chimiques ont des causes uniquement physiques :

a. *Mélanges condensés.* — Considérons un mélange de liquides normaux ⁽²⁾ ne réagissant pas chimiquement, dont la température T et la pression P sont telles qu'on n'ait pas une solution idéale.

Généralement, on a alors $\frac{\partial V}{\partial m} = V_0$ et $\frac{\partial q}{\partial m}$ différents de 0.

1° Maintenons la température constante. A une pression $\mathcal{P}$, suffisamment grande, on a très sensiblement une solution idéale et pour chacun des constituants.

$$\frac{\pi}{\pi_0} = x,$$

x , teneur moléculaire du constituant considéré.

En intégrant la relation différentielle

$$(a) \quad d \log \frac{\pi}{\pi_0} = \frac{M}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial m} - V_0 \right) dP,$$

depuis $\mathcal{P}$ jusqu'à P , on obtient

$$\log \frac{\pi}{\pi_0} = \log x - \frac{M}{RT} \int_{\mathcal{P}}^P \left(\frac{\partial V}{\partial m} - V_0 \right) dP.$$

D'où la règle qualitative suivante :

Soit un mélange, à l'état condensé, assez proche de sa limite de compressibilité pour que, la température restant constante, *le sens*

⁽¹⁾ Pourvu, toutefois que les conditions données précédemment pour les teneurs moléculaires des constituants actifs soient vérifiées.

⁽²⁾ C'est-à-dire non polymérisés ou dont le degré de polymérisation est constant.

de la variation de volume (contraction ou dilatation), produite dans la dilution d'un constituant dans le fluide considéré, *ne change pas* depuis l'état actuel jusqu'à l'état de solution idéale.

La tension d'expansibilité, pour ce constituant est supérieure ou inférieure à celle déduite de la règle de Linebarger-Zawidzki suivant que la dilution du constituant dans le fluide est accompagnée d'une contraction ou d'un accroissement du volume.

2° Maintenons au contraire la pression P constante.

Admettons qu'à une température θ , suffisamment basse, on ait sensiblement une solution idéale (on se rapproche, en effet de la limite de compressibilité).

En intégrant la relation

$$(b) \quad d \log \frac{\pi}{\pi_0} = \frac{M}{RT^2} \frac{\partial q}{\partial m} dT,$$

depuis θ jusqu'à T , on obtient

$$\log \frac{\pi}{\pi_0} = \log x + \frac{M}{R} \int_{\theta}^T \frac{\partial q}{\partial m} \frac{dT}{T^2};$$

D'où la seconde règle :

Soit un mélange, à l'état condensé, assez proche de sa limite de compressibilité pour que, à pression constante, le sens de l'effet thermique ne change pas depuis l'état actuel jusqu'à celui de la solution idéale :

La tension d'expansibilité, pour un constituant, est supérieure ou inférieure à celle calculée par la règle de Linebarger-Zawidzki suivant que la dilution du constituant dans le fluide est accompagnée d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur.

Faisons, toutefois, observer que nous sommes partis des trois hypothèses suivantes :

1° Il existe un domaine continu, depuis l'état suffisamment dilué jusqu'à la limite de compressibilité, dans lequel les règles d'additivité sont sensiblement applicables aux propriétés d'un mélange.

2° Toute isotherme pénètre dans ce domaine par ses deux extrémités.

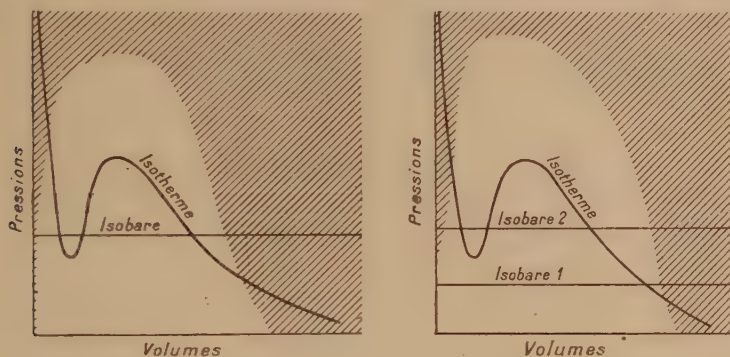
Ce sont les hypothèses dont je me suis fréquemment servi dans ce travail.

3° Il en est de même pour toute isobare.

Cette dernière hypothèse est plus aléatoire que les deux autres.

Il n'est pas sûr qu'un abaissement de la température corresponde nécessairement à un rapprochement vers l'état de solution idéale.

La forme du domaine continu, au lieu d'être celle de la figure 4, pourrait être celle de la figure 5.



Si nous doutons de l'exactitude de la troisième hypothèse, le second raisonnement perd sa base.

Je crois donc prudent de ne retenir des deux règles énoncées précédemment que la première; dans l'état actuel de nos connaissances, la seconde ne peut être ni confirmée, ni infirmée. Dans le cas de la figure 5, elle serait non vérifiée pour l'isobare 1, vérifiée pour l'isobare 2.

Remarquons que la première règle est en contradiction absolue avec le fait expérimental qu'une contraction, dans la formation d'un mélange liquide, est généralement accompagnée d'une courbe de tensions de vapeur négative ⁽¹⁾ tandis qu'à un accroissement de volume correspond, généralement, une courbe positive.

Mais alors nous pourrions en conclure, si nos hypothèses sont exactes, que cette contradiction est due à un effet chimique.

Zawidzki (*loc. cit.*) a montré, par exemple, que, pour les mélanges de benzine, ou de toluène, avec de l'acide acétique, les courbes de tensions de vapeurs sont positives, qu'on admette pour formule moléculaire de l'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ou $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})^2$; or j'ai

(¹) C'est-à-dire située au-dessous de la courbe calculée en appliquant la règle de Linebarger-Zawidzki.

montré que ces mélanges se produisent avec un accroissement de volume.

Nous en déduisons que, *très probablement*, il y a alors réaction chimique, sans doute dépolymérisation de l'acide acétique.

A moins, toutefois, que nous soyons assez loin de l'état de solution idéale pour ne pas pouvoir, *à priori*, admettre que la variation de volume produite par les actions purement physiques ne change pas de sens.

b. Mélanges dilués. — Examinons le cas d'un mélange dilué de corps normaux ne réagissant pas chimiquement mais dont le degré de dilution est insuffisant pour pouvoir appliquer aux propriétés du fluide la règle d'additivité.

Si nous maintenons la température constante, à une pression *p* suffisamment faible, le fluide se comportera comme un mélange de gaz parfaits.

Alors

$$\frac{\pi}{\pi_0} = x,$$

et en intégrant la relation différentielle *a*

$$\log \frac{\pi}{\pi_0} = \log x + \frac{M}{RT} \int_p^P \left(\frac{\partial V}{\partial m} - V \right) dP.$$

Si au contraire on maintient la pression constante, à une température *℄* suffisamment haute, on aura encore un mélange de gaz parfaits.

D'où en intégrant la relation différentielle *b*

$$\log \frac{\pi}{\pi_0} = \log x - \frac{M}{R} \int_T^{\mathcal{T}} \frac{\partial q}{\partial m} \frac{dT}{T^2}.$$

Nous pourrions donc énoncer les règles suivantes :

Si, à température constante, le sens des effets volumétriques ne change pas depuis l'état actuel jusqu'à l'état suffisamment dilué :

La tension d'expansibilité pour un constituant est supérieure ou inférieure à celle calculée par la règle de Linebarger-Zawidzki suivant que la dilution à température et pression constantes de ce cons-

tituant dans le fluide est accompagnée d'un accroissement de volume ou d'une contraction.

Si de même à pression constante, le sens des effets thermiques ne change pas depuis l'état actuel jusqu'à dilution suffisante :

La tension d'expansibilité pour un constituant, est supérieure ou inférieure à celle déduite de la règle de Linebarger-Zawidzki suivant que la dilution à température et pression constantes, du constituant dans le fluide est accompagnée d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur.

Ces règles sont l'inverse de celles énoncées dans le cas d'un mélange condensé.

Remarquons encore que les deux règles précédentes doivent être simultanément vérifiées, d'où :

Si les conditions de non variation du sens des effets volumétriques et thermiques sont vérifiées, à un accroissement de volume correspond une absorption de chaleur, à une contraction correspond un dégagement de chaleur.

Dans le cas où cette dernière règle serait contredite par l'expérience, nous pourrions conclure à l'action perturbatrice d'une réaction chimique.

CHAPITRE II.

LA TENSION D'EXPANSIBILITÉ DES FLUIDES NORMAUX.

L'équation d'état. — Nous admettrons, avec Van der Waals ⁽¹⁾ et la généralité des auteurs qui se sont occupés de l'équation d'état des fluides, que cette dernière peut se mettre sous la forme classique

$$(P + K)(V - b) = RT.$$

K est la pression interne du fluide, b son covolume. Ce sont, d'autre part, des fonctions des variables indépendantes T et V (ou P).

Dans la théorie du Viriel de Clausius, K est lié au viriel des forces attractives intermoléculaires, b au viriel des forces répulsives.

(¹) *La continuité des états gazeux et liquides* (trad. Doumer et Pomey, 1894).

Dans la théorie élémentaire de l'équation d'état, K exprime l'attraction de la masse du fluide sur les molécules de la couche superficielle (c'est la théorie classique de Laplace); b est lié au volume propre des molécules considérées comme des sphères élastiques.

Il est, généralement, admis que b diminue avec le volume. En effet les valeurs de b calculées, soit à l'aide des isothermes du fluide gazeux, soit à partir de ses constantes critiques, sont toujours nettement supérieure au volume du fluide pris à l'état liquide.

C'est ainsi que Van der Waals tire ⁽¹⁾ de l'isotherme de CO_2 à $31^\circ,1$: $b = 0,00242$ pour CO_2 gazeux, et $b = 0,001565$ pour CO_2 liquide.

Des données critiques de l'éther il tire de même ⁽²⁾

$$= \frac{RT_c}{8p_c} = 0,0057.$$

Or le volume du liquide est $0,0047$.

De nombreux auteurs ont essayé de déterminer, théoriquement, tout au moins pour un état gazeux assez dilué, la variation du covolume b avec le volume; d'après Kohnstamm ⁽³⁾, *toutes les méthodes employées dans ce but doivent, par un développement strict et bien appliqué conduire au même résultat* :

$$(P + K) \left(\frac{V - 2b_0 + \frac{17}{16} \frac{b_0}{V^2} \dots}{1 - \frac{b_0}{V} \dots} \right) = RT,$$

b_0 est le covolume, à dilatation infinie (b_0 étant égal à 4 fois le volume propre des molécules).

Pour un même volume le covolume serait donc constant quelle que soit la température, c'est le résultat tiré par Van der Waals (*loc. cit.*) des expériences d'Andrews sur CO_2 (en réalité b croît *très légèrement* avec la température).

Au contraire, d'après Reinganum ⁽⁴⁾ les forces attractives intermo-

⁽¹⁾ *Continuité*, les données expérimentales sont d'Andrews; l'unité de volume est le volume du gaz à 0° sous une pression de 76cm de mercure.

⁽²⁾ *J. Ch. phys.*, t. II, 1904, p. 7.

⁽³⁾ *J. Ch. phys.*, t. III, 1905, p. 665.

⁽⁴⁾ *Diss. Gotting.*, 1899; *Drude*, t. VI. p. 533.

léculeaires auraient pour effet d'accroître le nombre des chocs entre les molécules d'où un accroissement correspondant du covolume; b serait alors fonction de la température; à l'état dilué on aurait

$$(P + K) \left(V - be^{\frac{c}{T}} \right) = RT,$$

c étant une constante; tandis qu'à l'état condensé, ces forces attractives tendraient à s'annuler, il en serait de même de leur influence sur le covolume.

Enfin, d'après Van der Waals (¹), il y aurait lieu de faire intervenir dans la détermination de b la compressibilité des molécules, l'équation d'état de la molécule étant d'une forme comparable à celle des fluides :

$$(P + K + K_a)(b - b_a) = RT.$$

K_a pression *intramoléculaire* due à l'attraction réciproque des atomes dans la molécule, b_a covolume atomique.

Van der Waals pose, pour expression de la pression interne, dans le cas des gaz dilués :

$$K = \frac{a}{V^2},$$

a étant une constante.

La pression interne serait donc indépendante de la température.

Clausius (²) croit, au contraire, que la pression interne dépend de la température

$$K = \frac{a}{T(V - \beta)^2}.$$

M. Sarrau (³) donne de même

$$K = \frac{a}{\epsilon T(V - \beta)^2}.$$

Enfin, d'après Reinganum (⁴) on aurait à l'état dilué

$$K = \frac{f(T)}{V^2},$$

(¹) *Versl. Ak., Amst.*, t. IX, p. 586, 614 et 701; *Arch. Neerl.*, 2^e série, p. 231; *Z. f. phys. Chem.*, t. XXXVIII, p. 257.

(²) *Wiedemann's Annal.*, t. IX, 1879, p. 127; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXX, 1883, p. 358.

(³) *C. R. Acad. Sc.*, t. CI, 1885, p. 943.

(⁴) *Dissert. Göttingen*, 1899; *Drude*, t. VI, p. 533; *Arch. Néerl.*, tom. jubilé, Lorentz, p. 574.

tandis qu'à l'état condensé on retrouverait la relation de Van der Waals

$$K = \frac{a}{V^2}.$$

Dans l'état intermédiaire, il serait impossible de déterminer théoriquement la forme de cette relation.

Nous voyons que ces divers auteurs concluent tous (tout au moins pour un état suffisamment dilué) à la proportionnalité de la pression interne avec le carré de la densité.

En outre de la *pression interne cynétique* K , on peut encore définir une *pression interne thermodynamique* : c'est le coefficient différentiel de l'énergie du fluide par rapport au volume, la température restant constante :

$$K' = \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T.$$

On peut dire encore que $\frac{K'}{E}$ est la chaleur absorbée par le fluide, pris en quantité infinie, quand, à température constante, on le fait se détendre, *sans travail* de l'unité de volume.

On peut encore écrire

$$K' = El - P,$$

l est la chaleur absorbée par le fluide, pris toujours en quantité infinie, quand il se détend *avec travail* de l'unité de volume (la température restant invariable).

P est la pression subie par le fluide.

On tire des deux principes fondamentaux de la thermodynamique la relation

$$El = T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V.$$

C'est la formule de Clapeyron généralisée.

Or l'équation d'état donne

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V &= \frac{R}{V-b} + \frac{RT}{(V-b)^2} \left[\frac{\partial b}{\partial T} \right]_V - \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_V, \\ \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V &= \frac{P+K}{T} + \frac{P+K}{V-b} \left[\frac{\partial b}{\partial T} \right]_V - \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_V. \end{aligned}$$

D'où l'on tire, en négligeant le terme en $\frac{\partial b}{\partial T}$ (1),

$$K' = K - T \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_V.$$

Les pressions internes cinétiques et thermodynamiques ne se confondraient qu'au seul cas où elles seraient, à volume constant, indépendantes de la température.

Cette condition serait remplie en particulier si l'hypothèse de Van der Waals était exacte.

Au contraire, en admettant l'hypothèse de Clausius, on a

$$K' = K + \frac{a}{T(V - \beta)^2} = 2K.$$

C'est ce que M. Amagat (2) a vérifié expérimentalement : par exemple pour CO_2 à 50° $\frac{K'}{K}$ serait égal à 2 pour une dilution suffisante.

De même M. Leduc (3) a montré qu'à dilution suffisante et à une température sensiblement supérieure à la température critique (à partir de 100° pour SO_2) on a, aux erreurs d'expérience près :

$$K' = \frac{2a}{TV^2},$$

il en déduit que K est sensiblement égal à la moitié de K' .

D'autre part K étant inversement proportionnel au carré du volume du fluide, on a

$$V \left[\frac{\partial K}{\partial V} \right]_T = -2K.$$

D'où

$$(\alpha) \quad \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T = K' = -V \left[\frac{\partial K}{\partial V} \right]_T.$$

Cette relation n'est applicable qu'au fluide pris à un état suffisamment dilué.

Si nous désignons par ψ l'énergie moléculaire du fluide, pris à dilution infiniment grande (c'est-à-dire à l'état parfait) la température

(1) Nous avons vu que dans l'hypothèse de Kohnstamm b est indépendant de T tout au moins pour un gaz dilué.

(2) *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLVIII, 1909, p. 1135.

(3) *C. R. Acad. Sc.*, 1911, p. 179.

restant celle du gaz considéré, on a

$$\psi - U = - \int_V^\infty V \left[\frac{\partial K}{\partial V} \right]_T dV = + \int_V^\infty \frac{2a}{TV^2} = \frac{2a}{TV}.$$

La tension d'expansibilité du fluide normal. — La relation donnée précédemment (1) pour expression de la tension d'expansibilité du corps pur devient

$$\log \pi = \log \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{\psi - U}{RT}.$$

Si $\mathcal{L}$ est la chaleur latente moléculaire d'idéalisation du fluide

$$\psi - U = E\mathcal{L} + PV - RT.$$

D'où

$$(I) \quad \log \pi = \log \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{E\mathcal{L} + PV - RT}{RT}.$$

Remarquons que nous nous sommes basés pour établir cette relation sur les deux hypothèses suivantes : le covolume est constant et la pression interne donnée par l'expression

$$(\beta) \quad K = \frac{a}{TV^2}.$$

De là nous avons déduit toutes les équations intermédiaires, la formule (α) en particulier.

Toutefois on peut déduire, immédiatement, la relation I de la formule (α) *sans qu'il soit nécessaire que l'équation (β) soit satisfaite* (2).

En effet, à température constante, on a

$$d \log \pi = \frac{V}{RT} dP = \left(\frac{1}{P+K} + \frac{b}{RT} \right) d(P+K) - \frac{V}{RT} dK,$$

(1) Chap. I, p. 18; $\log \pi = \log \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$ (a est la constante de Van der Waals, et correspond donc à $\frac{a}{T}$ de Clausius).

(2) Il suffit que la pression interne K varie de façon telle que l'on ait

$$K - T \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_V = -V \left[\frac{\partial K}{\partial V} \right]_T.$$

et en intégrant

$$\log \pi = \log (P + K) + \frac{b}{RT} (P + K) - \frac{V - U}{RT},$$

qui est, sous une autre forme, la relation I.

En résumé nous sommes arrivés, par deux voies différentes, *pour les gaz dilués*, à deux expressions équivalentes : I et

$$(II) \quad \log \pi = \log \frac{RT}{V - b} + \frac{b}{V - b} - \frac{2a}{RT^2 V}.$$

Toutes deux resteront équivalentes dans tout domaine où l'on aura la relation (3) satisfaite. Ce domaine fût-il isolé de celui correspondant à l'état suffisamment dilué, le seul où nous puissions appliquer nos procédés antérieurs d'intégration (1).

Il est, *a priori*, extrêmement douteux que l'état liquide puisse correspondre à un pareil domaine.

Toutefois je me suis proposé de vérifier, expérimentalement, si tout au moins la relation I pouvait être appliquée à l'état liquide.

Mais il faut bien remarquer que cette équation perd alors toute base théorique et ne peut acquérir, si elle est exacte, qu'une valeur empirique.

Toutes les vérifications entreprises sont faites sur des liquides pris

(1) En effet, en dérivant l'équation (II), on obtient

$$(a) \quad d \log \pi = \frac{1}{T} dT - \frac{V}{(V - b)^2} dV + \frac{4a}{RT^3 V} dT + \frac{2a}{RT^2 V^2} dV.$$

D'autre part,

$$d \log \pi = \frac{V}{RT} dP + \frac{EJ'}{RT^2} dT$$

et, en remplaçant dP par sa valeur,

$$(b) \quad d \log \pi = \frac{V(P + K)}{RT^2} dT - \frac{V}{(V - b)^2} dV + \frac{a}{RT^3 V} dT + \frac{2a}{RT^2 V^2} dV + \frac{EJ'}{RT^2} dT;$$

de (a) et (b) on tire

$$\frac{EJ' + PV - RT}{RT} = \frac{VK}{RT} + \frac{3a}{RT^2 V} = \frac{2a}{RT^2 V};$$

nous supposons toujours, dans le domaine considéré, le covolume sensiblement constant.

à des températures variables mais *toujours* soumis à une pression constante de 760^{mm} de mercure.

Les tensions d'expansibilité sont calculées à l'aide des déterminations expérimentales des tensions de vapeur dues à Young (1) sauf, toutefois, pour le bromure d'éthyle, dont les tensions de vapeur sont dues à Regnault (2).

Ainsi que je l'ai indiqué dans le Chapitre précédent, j'ai obtenu la tension d'expansibilité de la vapeur saturante (et par suite celle du fluide soumis à la pression de cette vapeur) en soustrayant de la pression externe du gaz sa pression interne.

Pour le calcul de cette dernière, j'ai admis en première approximation la relation

$$K = \frac{K'}{2} = \frac{T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v - P}{2}.$$

M. Leduc (3) tire de ses résultats expérimentaux la relation empirique (applicable aux gaz dont la pression ne dépasse pas quelques atmosphères).

$$PV = \varphi RT,$$

où

$$\varphi = 1 - 10^{-4} \cdot 18,85 \frac{\Theta}{T} \left(2 \frac{\Theta^3}{T^3} - \sqrt{2} \frac{\Theta^2}{T^2} + 2 \sqrt{2} \frac{\Theta}{T} - 1 \right) \frac{P}{\Pi} - 10^{-4} \cdot 3,5 \frac{\Theta^3}{T^3},$$

$$\left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \frac{P^2}{\Pi^2},$$

P = pression du gaz en centimètres cubes de mercure,

Π = pression critique en atmosphères,

T = température absolue du gaz,

Θ = température critique absolue.

De cette relation on déduit

$$K = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\varphi RT}{V} + \left[\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right]_v \frac{RT^2}{V} - P \right\} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \log \varphi}{\partial T} \right]_v TP.$$

En négligeant, constamment, les termes en $\frac{1}{V^2}$, on a

$$\varphi = 1 - 10^{-4} \cdot 18,85 \frac{\Theta}{\Pi} \left(2 \frac{\Theta^3}{T^3} - \sqrt{2} \frac{\Theta^2}{T^2} + 2 \sqrt{2} \frac{\Theta}{T} - 1 \right) \frac{\varphi R}{V}.$$

(1) *Sc. Proc. Roy. Dub. Soc.* [N. S.], t. XII, 1910, p. 414.

(2) *Mém. Acad.*, t. XXVI, 1862, p. 339.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XIX, 1909, p. 441.

D'où

$$\left[\frac{\partial \log \varphi}{\partial T} \right] = 10^{-4} \cdot 18,85 \frac{\Theta}{\Pi} \left(6 \frac{\Theta^3}{T^4} - 2 \sqrt{2} \frac{\Theta^2}{T^3} + 2 \sqrt{2} \frac{\Theta}{T^2} \right) \frac{R}{V},$$

et en remplaçant $\frac{R}{V}$ par sa valeur approchée $\frac{P}{T}$

$$K = 10^{-4} \cdot 18,85 \frac{\Theta^2}{T^2} \frac{P^2}{\Pi} \left(3 \frac{\Theta^2}{T^2} - \sqrt{2} \frac{\Theta}{T} + \sqrt{2} \right) \quad (1).$$

J'ai, ensuite, ramené la tension d'expansibilité du liquide (soumis à la pression de sa vapeur saturante) à la valeur correspondant à une pression d'une atmosphère exercée sur le liquide.

J'ai pour cela appliqué la relation

$$\Delta \log \pi = \frac{V(760 - P)}{RT}.$$

Enfin des tensions d'expansibilité ainsi obtenue, à pression constante, j'ai déduit les chaleurs latentes d'idéalisation.

Admettons, en première approximation, que ces dernières ont pour expression

$$(1) \quad \mathcal{L}_t = \mathcal{L}_0 - \Lambda t = \mathcal{L}_a - \Lambda T.$$

Alors à pression constante

$$d \log \pi = \frac{E}{RT} \left(\frac{\mathcal{L}_a}{T} - \Lambda \right) dT,$$

(1) Cette valeur est un peu trop grande, en effet, K' diminue plus rapidement, quand la température croît, que ne l'exigerait la règle de l'inverse de la température.

On peut calculer K d'une façon différente.

Posons en première approximation

$$K = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b}{V} \right) - P = P \frac{1 + \frac{P}{RT} \frac{R\theta}{76 \times 8 \Pi} - \varphi}{\varphi},$$

d'où

$$K = 10^{-4} 18,85 \frac{\Theta^2}{T^2} \frac{P^2}{\Pi} \left(2 \frac{\Theta^2}{T^2} - \sqrt{2} \frac{\Theta}{T} + 2 \sqrt{2} - \frac{0,13 T}{\theta} \right).$$

On obtient ainsi pour $T = \theta$:

$$\frac{K'}{K} = 1,84$$

pour $1,6 T = \theta$:

$$\frac{K'}{K} = 2,4.$$

Les valeurs de K calculées par les deux méthodes précédentes sont donc assez voisines l'une de l'autre.

et en intégrant

$$\log \frac{\pi_t}{\pi_0} = \frac{E}{R} \left[\mathcal{L}_a \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T} \right) - A \log \frac{T}{273} \right],$$

$\mathcal{L}_0$ et π_0 chaleur latente d'idéalisation et tension d'expansibilité du liquide à 0°.

$\mathcal{L}_a$ chaleur latente d'idéalisation au zéro absolu en extrapolant la relation (1).

J'ai dû éliminer un grand nombre de données expérimentales de tensions de vapeur; les unes n'étaient pas assez précises, les autres s'étendaient sur un intervalle de température trop restreint.

La détermination du coefficient A est en effet très délicate.

Soient π_1 , π_2 , π_3 , trois valeurs de tensions d'expansibilité correspondant respectivement aux températures absolues

$$294^{\circ}, 12 \left(\frac{1}{T_1} = 0,034 \right), \quad 333^{\circ}, 33 \left(\frac{1}{T_2} = 0,003 \right), \quad 384^{\circ}, 62 \left(\frac{1}{T_3} = 0,0026 \right).$$

On obtient

$$\log \frac{\pi_2^2}{\pi_1 \pi_3} = - \frac{EA}{R} \log \frac{T_2^2}{T_1 T_3} = \frac{EA}{R} \log \frac{0,000009}{0,0034 \times 0,0026} = \frac{EA}{R} \log 1,0181.$$

Soit sensiblement

$$\log \frac{\pi_2^2}{\pi_1 \pi_3} = 0,0181 \frac{EA}{R}.$$

Si nous commettons sur π_2 une erreur relative de $\frac{9}{1000}$ nous nous trompons de 1 unité sur $\frac{EA}{R}$, soient 2 calories sur A. Or de l'équation (I) on tire

$$\Delta b = \frac{(V - b)^2}{2V - b} \frac{E \Delta \mathcal{L}}{RT}.$$

Soient $V = 100 \text{ cm}^3$, $V - b = 25 \text{ cm}^3$, $T = 300^{\circ}$; la variation de b , sur un intervalle de 30° , sera, du fait de l'erreur précédente sur A, de

$$\frac{625}{125} \times \frac{30}{300} = 0 \text{ cm}^3, 5.$$

Or même les données, pourtant bien déterminées, de Young, fournissent pour A, des valeurs dont l'écart est souvent supérieur à 2 calories, suivant que l'on adopte, pour calculer ce facteur, des tensions de vapeurs correspondant à des températures différentes.

Aussi me suis-je servi pour calculer l'expression donnant $\mathcal{L}$ de l'ensemble des résultats expérimentaux de 10° en 10° , depuis une tension d'environ 70^{mm} de mercure jusqu'à 1200^{mm} , soit sur un intervalle de température de 80° .

On peut espérer obtenir ainsi une certaine compensation des erreurs d'expérience.

Nous admettons que le covolume b , s'il n'est pas rigoureusement constant, varie très lentement avec la pression et la température.

La relation (I) sera donc vérifiée lorsque les valeurs de b calculées à l'aide de cette formule seront sensiblement constantes.

Cette vérification nous servira de critérium de la normalité du liquide considéré.

J'appelle liquide normal celui qui ne contient qu'une espèce de molécules, identiques à celles qui constituent le gaz parfait idéal définissant la tension d'expansibilité.

Les unités adoptées sont le centimètre cube et la molécule-gramme (avec pour base $O = 16$).

Pour la commodité des calculs j'ai adopté pour unité de pression le millimètre de mercure, alors on a

$$R = 62,380,$$

$$E = 31,426.$$

J'ai obtenu les résultats suivants



$$D_0 = 0,63930 \text{ [Young (loc. cit.) et Biron (1)]}.$$

$$V_t = V_0 [1 + 10^{-6} t (1506,97 + 3,4535t + 0,00975t^2 + 0,00001t^3)] \quad (2).$$

Valeurs critiques $\theta = 460^\circ,8$; $\Pi = 25018^{\text{mm}}$ de mercure [Young (loc. cit.)].

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation.

$$E\mathcal{L} = 196770000 - 328000t,$$

$$\mathcal{L} = 6261^{\text{cal}},4 - 10,437t.$$

(1) *J. Soc. phys. Chem. russe*, t. XLII, 1910, p. 167.

(2) HOFFMANN et ROTHE, *Z. Instr. Kunde*, t. XXVII, 1907, p. 265. Cette relation concorde très bien jusqu'à 20° avec celle de Thorpe et Jones (*J. Chem. Soc.*, t. LXIII, 1893, p. 273), à 40° la concordance est encore 0^{cm^3} , 1.

Inversement, les tensions d'expansibilité déduites, par intégration, de cette relation concordent, entre -20° et $+40^{\circ}$, au $\frac{1}{500}$ avec celles tirées des tensions de vapeur; à -30° la concordance est encore $\frac{1}{200}$.

TABLEAU I.

$t.$	$p.$	$\pi.$	V.	$b.$	K.
$^{\circ}$	mm		$^{cm^3}$		atm
-30	58,55	58,17	108,03	83,32	806
-20	100	98,8	109,56	83,32	790,5
0	257,35	250	112,81	83,25	757
20	572,2	542,2	116,38	83,06	721
40	1140,5	1044,65	120,31	82,73	682,5

p tension de vapeur,

K pression interne du liquide.

Donc jusqu'au voisinage de 20° on a :

$$b = 83^{cm^3}, 2 \pm 0,1.$$

Hexane normal $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3 = 86,142$.

$D_{\frac{4}{4}} : 0,6769$; constantes critiques : $\theta = 507^{\circ}, 8$, $\Pi = 22\ 510^{mm}$ de mercure [Young (*loc. cit.*)].

$$V_t = V_0(1 + 0,0212948t + 0,0517471t^2 + 0,0712363t^3) \quad (1).$$

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation :

$$E\mathcal{L} = 245565000 - 381750t,$$

$$\mathcal{L} = 7814^{cal}, 1 - 12,148t.$$

Les tensions d'expansibilité déduites de cette relation concordent entre 10° et 90° au $\frac{1}{250}$ avec celles tirées des tensions de vapeur; à 0° la concordance est encore du $\frac{1}{100}$.

TABLEAU II.

$t.$	$p.$	$\pi.$	V.	$b.$	K.
$^{\circ}$					atm
0	45,45	45,27	127,26	101,01.5	853
10	75	74,35	128,93	101,18.5	836
30	185,4	181,55	132,46	101,45.5	801,5
50	400,9	385,15	136,33	101,61	763
70	787	735,9	140,42	101,52	724,5
90	1407	1270,9	145,03	101,23.5	679,5

(1) ZANDER (*Lieb. Ann.*, t. CCXIV, 1884, p. 138). Cette relation concorde avec les résultats de Young jusqu'à 50° ; à 70° , elle est encore de $0^{cm^3}, 29$ pour le volume moléculaire; à 90° , $0^{cm^3}, 53$.

Entre 30° et 80° :

$$b = 101 \text{ cm}^3, 5 \pm 0, 1.$$



$D_{\frac{0}{3}} = 0,67951$; constantes critiques $\theta = 500^\circ, 35$, $\Pi = 23\,360^{\text{mm}}$
[Young (*loc. cit.*)].

$$V_t = V_0(1 + 0,0213\,147\,t + 0,05152\,t^2 + 0,07256\,t^3) \quad (1).$$

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation :

$$\begin{aligned} E \mathcal{L} &= 227\,725\,000 - 381\,100\,t, \\ \mathcal{L} &= 7\,246^{\text{cal}}, 4 - 12, 127\,t. \end{aligned}$$

Entre 30° et 80° les tensions d'expansibilité tirées des tensions de vapeur concordent au $\frac{1}{500}$ avec celles déduites de l'expression précédente, à — 20° concordance du $\frac{1}{300}$, à 0° du $\frac{1}{200}$, à — 10° du $\frac{1}{150}$.

TABEAU III.

<i>t.</i>	<i>p.</i>	$\pi.$	<i>V.</i>	<i>b.</i>	<i>K.</i>
— 10	45,20	45	125,12	97,99.5	795
0	75,95	75,25	126,77	98,01	778
10	123,45	121,15	128,46	98,01.5	762
30	285,1	276,15	132,03	97,73.5	724
50	584,8	553,15	135,98	97,28.5	684
70	1093	1001,4	140,49	96,73	642,5

Jusqu'au voisinage de 30° :

$$b = 97 \text{ cm}^3, 9 \pm 0, 1.$$



Densités et constantes critiques : $\theta = 539^\circ, 85$; $\Pi = 20\,430^{\text{mm}}$.
[Young (*loc. cit.*)].

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation

$$\begin{aligned} E \mathcal{L} &= 289\,265\,000 - 507\,400\,t, \\ \mathcal{L} &= 9\,204^{\text{cal}}, 6 - 16, 146\,t. \end{aligned}$$

(¹) ZANDER (*loc. cit.*,) Bonne concordance avec les résultats de Young; à 50° elle est encore, pour le volume moléculaire, de $0 \text{ cm}^3, 07$; à 70°, elle est de $0 \text{ cm}^3, 3$.

Entre 40° et 120° la concordance est de $\frac{1}{300}$ entre les tensions d'expansibilité tirées des tensions de vapeur et celles déduites de l'expression précédente ; à 20° la concordance est du $\frac{1}{55}$, à 0° du $\frac{1}{30}$.

TABLEAU IV.

<i>t.</i>	<i>p.</i>	$\pi.$	V.	<i>b.</i>	K.
0	11,45	11,48	142,99	119	933
20	35,50	35,45	146,52.5	119,49.5	888,5
40	92,05	91,1	150,28	119,76	841
60	208,9	203,95	154,31	119,82.5	791,5
80	426,6	408,45	158,71	119,69.5	741,5
100	795,2	741,3	163,55.5	119,26.5	690,5
120	1367	1232	169,02.5	118,49.5	637,5

Entre 30° et 80°

$$b = 119,7 \pm 0,1.$$

Octane normal $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)^6 - \text{CH}_3 = 114,184.$

Densités et constantes critiques : $\theta = 569^\circ, 2$, $\Pi = 18730^{\text{mm}}$ [Young (*loc. cit.*)].

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation :

$$E\mathcal{L} = 332710000 - 576650t,$$

$$\mathcal{L} = 10587^{\text{cal}}, 1 - 18,349t.$$

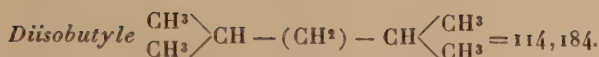
Entre 60° et 140° les deux séries de tensions d'expansibilité déduites soit de l'expression de $\mathcal{L}$, soit des tensions de vapeur, coïncident au $\frac{1}{350}$; sauf à 90° et 100° où la concordance est seulement du $\frac{1}{90}$; à 40° elle est encore du $\frac{1}{50}$.

TABLEAU V.

<i>t.</i>	<i>p.</i>	$\pi.$	V.	<i>b.</i>	K.
40	30,85	30,83	166,45.5	138,03.5	902,5
60	77,55	76,95	170,57.5	138,50.5	851,5
80	174,8	171,4	174,99.5	138,86.5	802
100	353,6	335,75	179,79	138,85.5	747
120	646,4	609	185,12.5	138,71.5	694
140	1114	1018,2	191,17	137,89.5	640

Entre 70° et 120° :

$$b = 138^{\text{cm}^3}, 75 \pm 0,1.$$



Densités et constantes critiques : $\theta = 549^{\circ},8$; $\Pi = 18\,660^{\text{mm}}$ [Young (*loc. cit.*)].

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation :

$$E\mathcal{L} = 304\,580\,000 - 558\,900t,$$

$$\mathcal{L} = 9692^{\text{cal}} - 17,784t.$$

Entre 60° et 120° les tensions d'expansibilité déduites de cette relation concordent au $\frac{1}{300}$ avec celles tirées des tensions de vapeur; à 40° la concordance n'est que du $\frac{1}{150}$, à 20° du $\frac{1}{30}$.

TABLEAU VI.

$t.$	$p.$	$\pi.$	$V.$	$b.$	$K.$
20	23,05	23,07	164,68	136,39	849
40	61,8	61,45	168,81.5	136,72.5	799,5
60	145,2	142,75	173,21.5	136,83	750
80	305,5	295,3	177,94	136,64	700,5
100	578,8	546,9	183,10.5	136,00.5	649
120	1020	935,18	188,86	134,99.5	598

Entre 30° et 80° :

$$b = 136_{0\text{m}},75 \pm 0,1.$$



$D_0 = 0,64539$ et constantes critiques : $\theta = 470^{\circ},15$; $\Pi = 25\,100^{\text{mm}}$ [Young (*loc. cit.*)].

$$V_t = V_0(1 + 0,0214646t + 0,05309319t^2 + 0,0716084t^3) \quad (1).$$

Il m'a été totalement impossible de déduire des mesures de tension de vapeur de Young la valeur du coefficient A de la chaleur latente moléculaire d'idéalisation

1° En prenant l'ensemble des déterminations de Young de -20°

(1) THORPE et JONES (*loc. cit.*). Cette relation concorde de façon excellente avec les déterminations de Young; l'écart des volumes moléculaires, même à 50° , atteint à peine $0\text{cm}^3,05$.

à 50° on obtient

$$E\mathfrak{L} = 205875000 - 250900t,$$

$$\mathfrak{L} = 6551^{\text{cal}},01 - 8t.$$

Mais inversement dans le même intervalle de température, la concordance entre les tensions d'expansibilité calculées à l'aide de l'expression précédente et celles déduites des tensions de vapeur, n'est bonne que pour les trois températures 10°, 20° et 30° (concordance au $\frac{1}{1000}$) de *part et d'autre* de ce groupe elle n'est plus que du $\frac{1}{130}$.

2° Young donne en même temps que ses résultats expérimentaux les constantes de la formule de Biot :

$$\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t.$$

Si l'on admet l'exactitude des tensions ainsi calculées, on obtient pour EA : 440,990, soit

$$A = 14^{\text{cal}},033.$$

3° Si enfin nous comparons les résultats d'expériences avec les tensions de vapeur tirées de la formule de Biot, on a le Tableau suivant :

$t.$	p (calculée).	p (observée).	Écart.
—20..... ⁰	67,85	67,85	0
—10.....	114,03	114,3	+ $\frac{1}{450}$
0.....	183,4	183,25	— $\frac{1}{1000}$
10.....	283,65	281,8	— $\frac{1}{153}$
20.....	423,8	420,2	— $\frac{1}{120}$
30.....	612,93	610,9	— $\frac{1}{300}$
40..	862,6	873	+ $\frac{1}{83}$
50.....	1188,2	1193	+ $\frac{1}{210}$

Ce tableau indique une grande régularité dans les écarts sauf pour 40°; cette régularité sera rétablie dans tout l'intervalle de température considérée si l'on admet

$$P_{40^{\circ}} = 863^{\text{mm}},$$

l'écart est alors de + $\frac{1}{2000}$.

En corrigeant, dans les résultats d'expérience, cette dernière ten-

sion, on obtient la relation

$$\begin{aligned} E\mathcal{L} &= 206\,000\,000 - 297\,000\,t, \\ \mathcal{L} &= 6555^{\text{cal}}, 1 - 9,451\,t. \end{aligned}$$

La concordance entre les tensions d'expansibilité calculées soit à l'aide de cette relation, soit à partir des tensions de vapeur, est alors meilleure : $\frac{1}{500}$ entre 10° et 50° ; $\frac{1}{300}$ à -10° et 0° ; $\frac{1}{150}$ à -20° .

Alors le calcul du covolume b donne, non pas un nombre sensiblement constant, mais des valeurs *croissant* avec la température (de $83\text{cm}^3,34$ pour 20° à $84\text{cm}^3,50$ pour 50° ; avec tendance à un maximum à 50°).

Nous voyons donc que l'indécision est grande sur la valeur du facteur A et par suite sur la vérification ou l'infirmité de la relation I.

4° Nous pouvons, des résultats obtenus avec les corps précédents, déduire la règle suivante :

Les valeurs de la valeur latente moléculaire d'idéalisation, prise à 0° , et de son coefficient de température A sont, dans la série des carbures saturés, sensiblement proportionnelles.

Nous pouvons, de même, considérer non pas $\mathcal{L}$ mais

$$\mathcal{U} - U = E\mathcal{L} - RT$$

(en négligeant le terme PV).

En effet on a le tableau suivant :

Corps.	$\frac{\mathcal{L}_0}{A}$.	$\mathcal{U}_0 - U_0 : \frac{\partial (\mathcal{U} - U)}{\partial T}$.
Isopentane.....	600	458
Hexane normal.....	643	515
Diisopropyle.....	593	475
Heptane normal.....	571	478
Octane normal.....	577	494
Diisotyle.....	545	462

Le premier rapport tend à croître avec le poids moléculaire; le second, au contraire, tend à décroître; de plus, sa variation est moins accentuée.

Prenons le premier rapport égal à 577, alors

$$\mathcal{L}_a = 850\,A,$$

$$\log \frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{E}{R} \left[\mathcal{L}_a \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - A \log \frac{T_2}{T_1} \right] = \frac{E}{R} A \left[850 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \log \frac{T_2}{T_1} \right],$$

d'où l'on tire (en adoptant les tensions d'expansibilité à 0° et 50°)

$$\begin{aligned} EA &= 358970, \\ E\mathcal{L} &= 207125000 - 358970t. \end{aligned}$$

Prenons le second rapport égal à 477; alors

$$\mathcal{V}_a - U_a = -750 \frac{\partial(\mathcal{V} - U)}{\partial T}.$$

On a d'autre part

$$\begin{aligned} E\mathcal{L}_a &= \mathcal{V}_a - U_a, \\ EA &= - \frac{\partial(\mathcal{V} - U)}{\partial T} - R, \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} E\mathcal{L}_a &= 750(EA + R), \\ \log \frac{\pi_2}{\pi_1} &= \frac{EA}{R} \left[750 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \log \frac{T_2}{T_1} \right] + 750 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \end{aligned}$$

On obtient

$$\begin{aligned} EA &= 334930t, \\ E\mathcal{L} &= 206545000 - 334930t. \end{aligned}$$

La moyenne des deux résultats obtenus est

$$\begin{aligned} E\mathcal{L} &= 206835000 - 346950t, \\ \mathcal{L} &= 6581^{\text{cal}}.7 - 11,04t. \end{aligned}$$

La concordance entre les tensions d'expansibilité calculées, soit à l'aide de cette relation, soit à partir des tensions de vapeur (p_{40} , non corrigée) est excellente dans l'intervalle — 20° à 0° ($\frac{1}{500}$); elle est du $\frac{1}{230}$ à 40°; les trois tensions correspondant à 10°, 20°, 30° présentent *des excès* du $\frac{1}{130}$ en faveur des valeurs tirées de la relation précédente; enfin à — 30° la concordance est encore du $\frac{1}{70}$.

On obtient, en adoptant pour $\mathcal{L}$ le dernier résultat, le Tableau suivant :

TABLEAU VII.

$t.$	$p.$	$\pi.$	$V.$	$b.$	$K.$
—30	37,95	37,85	107,10	83,75	853
—20	67,85	67,35	108,60	83,88	839
0	183,25	179,45	111,75	83,92.5	804
20	420,2	403,2	115,17.5	83,76.5	764,5
40	873	813	118,96.5	83,62	726
50	1193	1092	121,02	83,37	703

Jusqu'à 30° environ on a

$$b = 83_{\text{cm}^3}, 8 \pm 0,1.$$

$$\text{Cyclohexane } C^6H^{12} = 84,096.$$

J'ai déterminé expérimentalement, depuis 13° jusqu'à 64°, les densités du cyclohexane.

Ce produit, desséché sur le sodium en fil et soigneusement rectifié, a été placé dans un dilatomètre jaugé avec du mercure distillé. Le coefficient de dilatation cubique du verre était calculé en déterminant le coefficient de dilatation apparente du mercure.

Ce dilatomètre est constitué d'un réservoir de 40^{cm³} environ (40^{cm³}, 720) communiquant à l'aide d'un tube bien calibré (portant des divisions distantes de 1^{mm} : volume compris entre deux divisions 0^{mm³}, 73) avec quatre petites boules de 1^{cm³} environ. Ce tube est courbé plusieurs fois afin d'occuper un espace plus restreint.

Le remplissage se fait à l'aide d'un tube également calibré divisé en millimètres (volume compris entre deux divisions, 0^{mm³}, 707) formant siphon et qui débouche dans le fond du réservoir.

L'appareil était placé dans un thermostat (à régulateur électrique) sensible au $\frac{1}{20}$ de degré. Par tâtonnement dans le réglage de la température on amène, successivement, le ménisque du liquide dans les parties graduées du tube unissant les boules entre elles.

Le dilatomètre était pesé au commencement et à la fin d'une même série d'expériences, afin de s'assurer qu'il n'y avait pas perte du liquide.

J'ai fait deux séries d'expériences (dans le cas du cyclohexane, l'écart de température nécessaire pour dilater le liquide du volume d'une petite boule est de 20° environ).

J'ai obtenu les résultats suivants :

t	13°,7	24°,67	34°,88	44°,84	55°	64°,33
$\frac{D_t}{4}$	0,784705	0,77465	0,76498	0,75536	0,74554	0,736375

J'en ai déduit la relation

$$D_t = 0,797065 - \frac{0,000891 t}{1 - 0,000891 t}$$

qui concorde, à la quatrième décimale près, avec les résultats précédents ⁽¹⁾.

Constantes critiques : $\theta = 553^\circ$, $\Pi = 30\ 260$ [Young (*loc. cit.*)].

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation :

$$E\mathcal{L} = 255.620.000 - 366.050t,$$

$$\mathcal{L} = 8.134^{\text{cal}} - 11.648t.$$

Les tensions d'expansibilité déduites de cette relation concordent, entre 50° et 100° , au $\frac{1}{300}$ avec celles tirées des tensions de vapeur; entre 10° et 40° la concordance est du $\frac{1}{150}$.

TABLEAU VIII.

t .	p .	π .	$Dt/4$.	V.	b .	K.
10	47,95	46,75	0,7880.5	106,75	83,46	996,5
20	76,9	76,25	0,7789	108,00.5	83,47	979,5
40	181,65	178,2	0,7601	110,67.5	83,35	939
60	385	371,55	0,7406	113,59.5	83,18.5	898
80	741,3	699,5	0,7203	116,79.5	82,93.5	854,5
100	1304	1196	0,6992.5	120,31	82,42	807

Jusqu'à 50° environ

$$b = 83^{\text{cm}^3},35 \pm 0,1.$$

$$\text{Benzine } C^6H^6 = 78,078.$$

Densités : Biron ⁽²⁾, constantes critiques $\theta = 561^\circ,5$; $\Pi = 36395^{\text{mm}}$ [Young (*loc. cit.*)].

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation :

$$E\mathcal{L} = 263.050.000 - 384.500t,$$

$$\mathcal{L} = 8360^{\text{cal}},8 - 12,506t.$$

Entre 20° et 100° les tensions d'expansibilité déduites de cette relation concordent au $\frac{1}{1000}$ avec celles tirées des tensions de vapeur.

⁽¹⁾ Cette relation concorde avec les résultats de Young. Les écarts maxima des volumes moléculaires sont de $0^{\text{cm}^3},145$ à 40° (excès en faveur de Young) et de $0^{\text{cm}^3},17$ à 100° (excès en faveur de mes résultats); de 10° à 100° , l'écart des dilatations est de $0^{\text{cm}^3},265$.

⁽²⁾ *J. Soc. phys. chim. russe*, t. XLII, 1910, p. 135.

TABLEAU IX.

t .	p .	π .	V .	b .	K .
10	45,19	45,12	87,795	69,286	1.252
20	74,66	74,40	88,869	69,301	1.227
40	181,08	179,10	91,093	69,278	1.177
60	388,58	379,69	93,464	69,140	1.123
80	753,62	724,00	96,027	68,869	1.066
100	1344,3	1261,4	98,795	68,410	1.007

Jusqu'à 60° :

$$b = 69^{\text{cm}^3}, 2 \pm 0,1.$$

Bromure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br} = 109,01.$

$$D_0 = 1,4964.5 \quad (1),$$

$$V_t = V_0(1 + 0,02133763t + 0,0515013t^2 + 0,07169t^3) \quad (2).$$

J'ai calculé les constantes critiques à l'aide des relations générales suivantes :

$$(1) \quad \theta = \frac{1 + \text{KT}}{2,075\text{K}} = \frac{1 + 0,02133763 \times 273}{2,075 \times 0,02133763} = 491^{\circ}, 8.$$

Or Landolt donne, 499° absolus,

$$(2) \quad \frac{\Pi}{\theta} = 5,62\text{D} \frac{1 + \text{KT}}{\text{M}} = 5,62 \times 1,4964.5 \frac{1 + 0,02133763 \times 273}{109} = 0,1053 \quad (3),$$

$$(3) \quad \frac{\Pi}{\theta} = \frac{1,8}{\text{MR}} = \frac{1,8}{\text{M} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\text{D}}} = \frac{1,8}{109 \frac{1,06342}{4,06342} \times \frac{1}{1,4964}} = 0,0947 \quad (4),$$

$$(4) \quad \frac{\Pi}{\theta} = \frac{1}{0,1176\text{M}\nu} = \frac{1,4179}{0,1176 \times 109} = 0,1106 \quad (5),$$

(1) WEEGMANN, *Z. f. phys. Chem.*, t. II, 1887, p. 234.

(2) PIERRE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XV, 1845, p. 325.

(3) YOUNG (*Phil. Mag.*, 5^e série, t. XXXIV, 1892, p. 505) admet que, pour les corps normaux, la loi du diamètre rectiligne peut s'écrire

$$D_L + d\nu = 2 \left[\Delta + 0,93 \frac{\Delta}{\theta} (\theta - T) \right],$$

et que d'autre part on a

$$\frac{\Delta R \theta}{\text{M} \Pi} = 3,77$$

(R constante des gaz, Δ densité critique) ; à une température assez basse pour pouvoir négliger $d\nu$, il est facile de déduire de ces deux relations les équations (1) et (2).

(4) GUYE, *J. Phys.*, 2^e série, t. IX, 1890, p. 312.

(5) BOUTARIC, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLV, 1912, p. 1080.

D, densité du liquide;

K, son coefficient de dilatation

$$K = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = - \frac{1}{D} \frac{dD}{dT};$$

M, poids moléculaire;

A, pouvoir réfringent du liquide;

v, son volume spécifique à la température d'ébullition.

Ces diverses relations se contrôlent donc réciproquement.

J'ai adopté : $\theta = 499$; $\Pi = 499 \times 0,1053 = 52^{\text{atm}}$, 5.

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation

$$\begin{aligned} E\mathcal{L} &= 210.870.000 - 280.950 t, \\ \mathcal{L} &= 6.702^{\text{cal}}, 4 - 8,93 t. \end{aligned}$$

De 10° à 60° , les tensions d'expansibilité, déduites, soit de cette relation, soit des tensions de vapeur, concordent au $\frac{1}{1500}$; à 0° elle est encore de $\frac{1}{500}$; à des températures plus basses, elle est rapidement défectueuse :

$$\frac{1}{120} \text{ à } -10^\circ, \quad \frac{1}{36} \text{ à } -20^\circ.$$

TABLEAU X.

<i>t.</i>	<i>p.</i>	$\pi.$	V.	<i>b.</i>	K.
-20	59,16	58,84	70,93	53,53.5	1.192,5
0	165,57	163,08	72,84.5	53,60.5	1.163,5
20	387,03	375,58	74,85	53,50	1.125,5
40	801,92	761,97	77,00	53,26	1.081
60	1511,92	1396,82	79,45	53,05	1.034

Jusqu'à 30° environ

$$b = 53^{\text{cm}^3}, 5 \pm 0,1.$$

Chlorobenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl} = 112,52.$

Densités : Biron (*loc. cit.*); constantes critiques $\theta = 633^\circ$;
 $\Pi = 33926^{\text{mm}}$ [Young (*loc. cit.*)].

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation :

$$\begin{aligned} E\mathcal{L} &= 323.870.000 - 440.550 t, \\ \mathcal{L} &= 10.294^{\text{cal}} - 14,002 t. \end{aligned}$$

Les tensions d'expansibilité tirées de cette relation concordent,

entre 80° et 140°, au $\frac{1}{1000}$ avec celles déduites des tensions de vapeur; à 60° la concordance est du $\frac{1}{300}$ à 40° du $\frac{1}{100}$.

TABLEAU XI.

<i>t.</i>	<i>p.</i>	$\pi.$	<i>V.</i>	<i>b.</i>	<i>K.</i>
0	2,56	2,57	99,758	83,429	1.371
20	8,83	8,84	101,698	83,540	1.323,5
40	25,68	25,65	103,728	83,580	1.274,5
60	64,78	64,40	105,863	83,547	1.223,5
80	144,88	142,88	108,111	83,390	1.170
100	292,76	285,41	110,530	83,115	1,116
120	543,31	521,77	113,113	82,675	1.059

Jusqu'à 80°,

$$b = 83^{\text{cm}^3}, 5 \pm 0,1.$$

Bromobenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br} \equiv 157,03.$

Densités ⁽¹⁾ et constantes critiques : $\theta = 670^\circ$; $\Pi = 33912^{\text{mm}}$
[Young (*loc. cit.*)].

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation :

$$E_{\mathcal{L}} = 326.835.000 - 336.250 t,$$

$$\mathcal{L} = 10.388^{\text{cal}} - 10,688 t.$$

Entre 80° et 170°, les tensions d'expansibilité, tirées, soit de la relation précédente, soit des tensions de vapeurs, concordent au $\frac{1}{300}$; à 60° la concordance est encore du $\frac{1}{70}$.

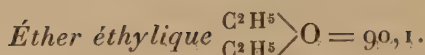
TABLEAU XII.

<i>t.</i>	<i>p.</i>	$\pi.$	<i>V.</i>	<i>b.</i>	<i>K.</i>
60	27,61	27,57	108,96.5	84,40	1.111,5
80	66,22	65,78	110,04	84,49.5	1.090,5
100	141,1	139,05	113,265	84,49.5	1.063
120	274,9	268,35	115,61	84,42.5	1.033,5
140	495,8	477	118,13	84,26.5	1.000
160	846	799,3	120,85	84,09.5	966
170	1077	1006,85	122,23	83,89	947,5

Jusqu'à près de 140°,

$$b = 84^{\text{cm}^3}, 4 \pm 0,1.$$

(¹) De 0° à 100° les densités déterminées par Young concordent au $\frac{1}{2000}$ avec les données de Biron (*loc. cit.*).



$D_0 = 0,7362$ et constantes critiques $\theta = 466^{\circ},8$; $\Pi = 27\,060^{\text{mm}}$
[Young (*loc. cit.*)].

$$V_t = V_0(1 + 0,00151324\,t + 0,08235918\,t^2 + 0,07400512\,t^3) \quad (1).$$

Chaleur latente moléculaire d'idéalisation :

$$E_{\mathcal{L}} = 216.500.000 - 478.000\,t,$$

$$\mathcal{L} = 6881^{\text{cal}},4 - 15,193\,t.$$

Entre -10° et 50° , la concordance entre les tensions d'expansibilité déduites de cette relation et celles tirées des tensions de vapeur est du $\frac{1}{370}$.

TABEAU XIII.

$t.$	$p.$	$\pi.$	$V.$	$b.$	$K.$
-10	112,3	111,05	120,56.5	95,51.5	861
0	184,9	181,55	122,40	95,55.5	834
10	290,8	283,45	124,28.5	95,50	806
20	439,8	423,15	126,26	95,35	777
30	"	612,75	128,33.5	95,16	748,5
50	1276	1170,5	132,99.5	94,53	688

Jusqu'à 20° :

$$b = 95^{\text{cm}^3},45 \pm 0,1.$$

Résultats généraux. — Ainsi la relation I est vérifiée pour douze corps différents (en exceptant le pentane normal sur lequel un léger doute peut subsister). Elle acquiert, de ce fait, une *valeur expérimentale parfaitement sûre*; nous pouvons donc, je crois, procédant du particulier au général, énoncer la règle suivante :

« Dans le voisinage de la pression atmosphérique, les corps normaux (non polymérisés ou dissociés, partiellement) vérifient la relation I. »

Il serait désirable d'entreprendre l'étude systématique, au point de vue de cette vérification, des divers groupements chimiques.

(1) PIERRE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XV, 1845, p. 325. Cette formule concorde au $\frac{1}{2000}$ avec celles de Kopp (*Pogg. Ann.*, t. LXXII, 1^{re} série, 1847, p. 223) et de Bein (*Wiss. Abh. Eich-Komm.*, t. VII, 1908, p. 1; jusqu'à 30° elle concorde au $\frac{1}{1600}$ avec les résultats de Young; à 50° , la concordance est encore du $\frac{1}{660}$:

Je n'ai pu étudier de cette façon que deux groupes : les carbures gras saturés et les éthers-sels de la série grasse.

Nous verrons ultérieurement que ces derniers ne sont pas des corps normaux.

Quant au premier groupe, sur sept carbures étudiés, six (le pentane normal excepté) sont normaux; il doit en être de même pour tous les corps de cette série.

A cette première série de corps normaux nous pourrions, *peut-être*, ajouter : les carbures cycliques (cyclanes et benzéniques) et les dérivés halogénés (monohalogènes dans le même chaînon) de ces trois groupes fonctionnels. Toutefois, le peu de corps étudiés dans ces groupes ne permet pas de rien affirmer.

Remarquons toutefois que le fluorobenzène ne paraît pas, du moins en l'état actuel de nos connaissances, se classer parmi les corps normaux; il est pourtant difficile d'incriminer, à ce sujet, les déterminations expérimentales de Young.

En effet, des résultats de cet auteur, j'ai déduit, pour expression de la chaleur latente moléculaire d'idéalisation, la relation

$$\begin{aligned} E_{\mathcal{L}} &= 264.170.000 - 296.000 t \\ &= 8.396^{\text{cal}},5 - 9,408 t \end{aligned}$$

qui, inversement, donne pour les tensions d'expansibilité, entre 20° et 100°, des valeurs concordant au $\frac{1}{100}$ avec celles tirées des tensions de vapeur.

J'obtiens, pour ce corps, le Tableau suivant :

<i>t.</i>	20°.	40°.	60°.	80°.	100°.
V...	93,95.5	96,20.5	98,59.5	101,17	104,5
<i>b.</i> ...	73,26	73,58.5	73,84	74,11	74,40.5

Enfin, contre mon attente, l'éther éthylique vérifie la relation I. Ce corps, en effet, contient un atome d'oxygène capable d'acquiescer 4 valences (oxonium) et, par suite, donne avec un grand nombre de corps des dérivés d'addition (composés oxoniens); citons parmi ces derniers les plus importants : les éthéro-organomagnésiens de Grignard, ainsi que les combinaisons éthéro-acides de Friedel, Brinner et Baume. Il semble donc présumable que l'éther puisse se combiner à lui-même et, par suite, ne soit pas normal.

Peut-être la vérification de la formule (I) est-elle due, dans ce cas,

à une simple coïncidence. Je crois donc qu'il serait désirable, pour trancher cette question, d'étudier un ensemble assez important d'éthers-oxydes.

Relations entre le covolume b et les constantes critiques. — J'ai déterminé, en utilisant les données de Young, les rapports au covolume b : 1° du volume moléculaire critique V_c , 2° du volume moléculaire théorique $\frac{R\theta}{\Pi}$, du gaz parfait pris aux température et pression critiques.

J'ai obtenu le Tableau :

Corps.	$\frac{V_c}{b}$	$\frac{R\theta}{\Pi b}$
Pentane normal.....	3,705	13,94.5
Isopentane.....	3,700	13,86.5
Hexane normal.....	3,621	13,86.5
Diisopropyle.....	3,649.5	13,65
Heptane normal.....	3,574.5	13,77
Octane normal.....	3,538	13,66.5
Diisobutyle.....	3,539	13,44
Cyclohexane.....	3,697.5	13,67
Benzène.....	3,705.5	13,9
Chlorobenzène.....	3,688	13,94
Bromobenzène.....	3,834	14,60
Éther.....	3,596	11,125
Moyennes...	3,653.5	13,84 (1)

Nous pouvons donc énoncer la règle suivante :

Pour les liquides normaux, le covolume est 3,65 fois plus petit que le volume moléculaire et 13,84 fois plus petit que le volume moléculaire théorique du gaz parfait pris aux pression et température critiques.

Remarquons que la constance des rapports précédents est une conséquence immédiate de la loi des états correspondants.

En fait, la concordance est, pour le premier, du $\frac{1}{70}$ pour 7 liquides et du $\frac{1}{30}$ pour un total de 11 corps ; pour le second rapport, 9 liquides donnent une concordance du $\frac{1}{70}$, 10 (nombre total) du $\frac{1}{30}$.

Pour le bromobenzène elle est encore (dans les deux cas) du $\frac{1}{20}$.

(1) Le dernier rapport éliminé.

Enfin, l'éther éthylique qui donne un résultat exact au $\frac{1}{60}$ près pour $\frac{V_c}{b}$, donne, au contraire, un écart énorme du $\frac{1}{5}$ pour $\frac{R\theta}{\Pi b}$.

Carbures saturés. — Le covolume augmente régulièrement dans la série des carbures linéaires (sans ramifications): $83^{cm^3}, 8$; $101^{cm^3}, 5$; $119^{cm^3}, 7$; $138^{cm^3}, 75$ du pentane normal à l'octane normal avec des écarts respectifs de $17^{cm^3}, 7$; $18^{cm^3}, 5$; $19^{cm^3}, 05$.

Le covolume d'un carbure isomère est toujours inférieur à celui du carbure linéaire (il en est d'ailleurs ainsi pour les volumes critiques).

A tensions d'expansibilité correspondantes (même fraction de la pression critique) la pression interne d'un isomère est toujours inférieure à celle du carbure linéaire, elle est d'autant plus faible que le nombre des ramifications est plus grand.

C'est ce que montrent les Tableaux suivants (1) :

	K (linéaire). K (isomère).	
	atm	atm
$\pi = \frac{1}{200}$ pression critique : C^5H^{12}	822	779,5
C^6H^{14}	833	759
C^7H^{16}	832	
C^8H^{18}	843,5	774
$\pi = \frac{1}{100}$ pression critique : C^5H^{12}	786	756
C^6H^{14}	790,5	734
C^7H^{16}	789	
C^8H^{18}	791	730,5
$\pi = \frac{1}{50}$ pression critique : C^5H^{12}	727,5	703
C^6H^{14}	721,5	675
C^7H^{16}	703,5	
C^8H^{18}	693	648,5

A fortiori on constate, à température constante, une grande diminution de la pression interne quand on passe d'un carbure linéaire à un isomère; aussi, à l'inverse du covolume, le volume spécifique de ces derniers est-il toujours supérieur à celui du carbure linéaire.

(1) Les pressions internes y sont calculées par la relation $P + K = \frac{RT}{V - b}$ en admettant pour b la valeur constante déduite des résultats antérieurs.

Corps non normaux. — J'ai essayé d'appliquer la relation I au tétrachlorure de carbure et aux éthers-sels (1).

J'ai obtenu les résultats suivants :

CCl_4 .

t°	0	20	40	60	70	90
b	74,17	74,07	73,80.5	73,38.5	73,12.5	72,39.5

HCO^2CH^3 .

t°	—20	0	20	40	50	
b	45,55	45,95	46,30	46,71	46,92	

$\text{HCO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

t°	—20	0	20	40	60	
b	63,07.5	63,61	63,96.5	64,29.5	64,62.5	

$\text{HCO}^2\text{C}^3\text{H}^7$.

t°	0	20	40	60	80	100
b	78,27.5	78,55	78,73.5	78,84	78,59	78,47.5

$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{CH}^3$.

t°	—20	0	20	40	60	80
b	63,58,5	63,90	64,08	64,21	64,29	64,28

$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

t°	0	20	40	60	80	100
b	79,04	79,39	79,67	76,83.5	79,84	79,64

$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^7$.

t°	20	40	60	80	100	120
b	96,41.5	96,82	97,08	97,17.5	96,98	96,5

$\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2\text{CH}^3$.

t°	0	20	40	60	80	100
b	77,41.5	77,86	78,21	78,49.5	78,73	78,79.5

$\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

t°	20	40	60	80	100	120
b	96,00	96,48.5	96,80.5	96,93	96,85	96,35

(1) Les données sont de Young. Je n'ai pas examiné les alcools ni l'acide acétique. Ces corps sont en effet fortement polymérisés et, à *priori* la relation (1) ne peut leur être appliquée.

Certains éthers-sels sembleraient pouvoir être classés parmi les corps vérifiant la formule I.

On a, par exemple, pour $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{CH}^3$:

$$b = 64^{\text{cm}^3}, 2 \pm 0,1$$

depuis 20° jusqu'à 80° et au delà.

Mais *l'intervalle des tensions de vapeur*, entre lesquelles cette constante de b est obtenue est déplacé vers les *hautes pressions* (de 200^{mm} de mercure, environ, à 1500^{mm}) alors que les corps normaux étudiés précédemment donnent, quand on atteint ces tensions, des valeurs rapidement décroissantes de b ⁽¹⁾.

Il en est de même pour $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2\text{CH}^3$.

Toutefois, un doute pourrait subsister pour $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ ($b = 96,85 \pm 0,1$ entre les températures 55° et 100° environ et les tensions de vapeur 140^{mm} et 800^{mm}) et son isomère $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^7$ ($b = 97,1 \pm 0,1$ entre les températures 50° et 100° et les tensions de vapeur 110^{mm} et 720^{mm}).

Il me paraît dans l'état de la question, que le mieux est de conclure à une *quasi-normalité* de ces divers éthers-sels c'est-à-dire à une polymérisation relativement faible.

Relations entre le covolume b et les constantes critiques. —

On peut s'attendre à vérifier, dans le cas des corps quasi normaux, les règles énoncées, précédemment, pour les rapports $\frac{V_c}{b}$ et $\frac{R\theta}{\pi b}$.

Dans le cas des éthers-sels, les valeurs admises pour b sont les valeurs maxima, atteintes par ce terme, diminuées de $0^{\text{cm}^3}, 1$ (ainsi que je l'ai fait pour les corps normaux).

Toutefois, pour les formiates de méthyle et d'éthyle ainsi que pour CCl^1 qui ne présentent aucun maximum, j'ai adopté la moyenne des valeurs extrêmes pour les Tableaux précédents. J'ai obtenu le Tableau suivant :

⁽¹⁾ A ces hautes tensions, nous ne sommes assurés ni des valeurs de la tension d'expansibilité (la correction tirée des résultats de M. Leduc prenant une grande valeur relativement à la tension de la vapeur), ni de celles de la chaleur latente d'idéalisation.

Corps.	$\frac{V_c}{b}$	$\frac{R\theta}{Hb}$
Tétrachlorure de carbone.....	3,765	13,85
Formiate de méthyle.....	3,722	14,02
Formiate d'éthyle.....	3,686	13,97
Formiate de propyle.....	3,616	14,11
Acétate de méthyle.....	3,643	13,98
Acétate d'éthyle.....	3,589.5	14,17
Acétate de propyle.....	3,556	13,99.5
Propanoate de méthyle.....	3,583	14
Propanoate d'éthyle.....	3,557.5	13,95

Enfin, les même règles s'appliquent à un certain nombre de corps dont la variation du covolume b avec la température n'a pas été étudiée.

La valeur du covolume b a été déduite de la relation I appliquée au corps considéré à une seule température.

Cette température correspond toujours à une tension de vapeur du corps comprise entre 100^{mm} et 700^{mm} de mercure.

Pour les corps liquides à la température ordinaire, les tensions d'expansibilité ont été calculées à l'aide des tensions de vapeur ainsi que je l'ai fait précédemment.

La valeur admise de la chaleur latente moléculaire d'idéalisation à la température absolue T considérée est la moyenne de cette grandeur entre deux températures T_1 et T_2 situées de part et d'autre de T .

Elle est donnée par la relation

$$\log \frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{EL}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Pour les corps gazeux à la température ordinaire, j'ai confondu, en première approximation, la tension d'expansibilité et la tension de vapeur expérimentale p .

L'erreur produite a une faible influence sur la valeur de b .

D'autre part, la chaleur latente d'idéalisation doit être *supérieure* à la chaleur latente de vaporisation (c'est la chaleur de vaporisation *augmentée* de la chaleur d'idéalisation de la vapeur). Elle doit être *inférieure* à la chaleur de vaporisation déduite de la formule de Clapeyron simplifiée.

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{EL}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

en effet, π_1 et π_2 sont, respectivement, inférieurs à p_1 et p_2 et l'erreur relative commise croît avec la pression.

J'ai adopté pour ξ la moyenne de ces deux valeurs.

La chaleur latente de vaporisation est calculée à l'aide de la relation

$$\left(\frac{p V_g}{RT} - \frac{p V_l}{RT} \right) \log \frac{p_2}{p_1} = \frac{EL}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

p tension de vapeur, V_g et V_l volumes moléculaires de la vapeur saturante et du liquide à la température T .

Le coefficient $\frac{p V_g}{RT} - \frac{p V_l}{RT}$ est déduit, par interpolation, de la courbe obtenue par le fluorobenzène ⁽¹⁾.

Enfin, dans le cas de l'hydrogène, la chaleur latente d'idéalisation doit être supérieure à la valeur donnée par la formule de Clapeyron simplifiée; en effet, nous avons vu ⁽²⁾ que, pour ce gaz, les tensions d'expansibilité sont supérieures aux pressions gazeuses; j'ai, toutefois, admis, pour cette valeur, celle déduite de cette formule simplifiée.

TABLEAU

Corps.	Température absolue considérée.	Volume molécul. V. cm ³	Covolume b.	$\frac{V_g}{b}$	$\frac{R\theta}{Hb}$
H ²	16,58	26,93	13,635	4,48	12,84 13,67
N ²	66	32,47	21,975	3,9 4,05 4,07	13,26 14,06
A.....	85,7	28,23.6	18,86.4	4,15	12,8 13,65
O ²	80	26,86.6	18,42.3	4,04	13,81 13,59
Cl ²	213	43,86.5	30,67	4,23	13,2 11,99
SO ²	253	43,15.6	32,437	3,80	13,96 13,9

⁽¹⁾ Voir ma Note : *Sur le calcul des chaleurs latentes de vaporisation* (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CLVI, 1913, p. 1464).

⁽²⁾ Page 19.

TABLEAU (suite).

Corps.	Température absolue considérée.	VOLUME molécul. V.	Covolume b.	$\frac{V_c}{b}$	$\frac{R\theta}{\Pi b}$
NH ³	228 ^o	24,70.4 cm ³	20,318	3,5	14,16 14,44
CO.....	73	33,532	22,392	3,81	13,72 13,785
CS ²	283	59,54	41,11	4,202	13,75 14,96
Sn Cl ⁴	353	125,54	95,16	3,684	13,80
H ² O.....	323	18,233	14,577	3,755	18,44 17,905 16,785
	343	18,424	14,928	3,66	16,39
Acétone.....	303	74,46	57,46	3,65	13,81
Orthocrésol.....	519,7	115,62	93,87		13,7
Alcool méthylique.	313	41,39	33,50	3,513	16,01
Alcool éthylique..	323	60,34	50,61	3,303	13,3
Alcool propylique normal.....	343	78,95	67,54	3,254	13,005
Aniline.....	411,7	90,59	71,53	3,61	15,31
Benzonitrile.....	414,4	115	88,50	3,65	15,55

Les constantes physiques utilisées ont été extraites, soit des Tables de Landolt 1910, soit des Tables annuelles de constantes 1910, soit de l'Ouvrage de M. Mathias : *Le point critique des corps purs* (1904).

Le Tableau suivant donne pour chacun des corps étudiés, la liste des auteurs de ces déterminations.

Dans le cas des rapports $\frac{V_c}{b}$ et $\frac{R\theta}{\Pi b}$ les noms des auteurs des constantes : volume critique, pression et température critiques sont indiqués dans l'ordre d'utilisation de ces grandeurs dans le Tableau précédent.

Corps.	Tensions de vapeur.	Volumes moléculaires.	Volumes critiques.	Températures et pressions critiques.
H ²	Travers et Ja- queroed, 1902.	Dewar 1904.	<i>Idem.</i>	Dewar, Clerke, 1902; Olszewski, 1906 ⁽¹⁾ .
N ²	Plank, 1910.	<i>Idem.</i>	Dewar, 1904; Happel, 1907; Mathias, 1904.	Olszewski, 1884; Wroblewski, 1885.
A.....	Ramsay et Tra- vers, 1901.	Bally et Don- nan, 1902.	Crommelin, 1910.	Ramsay et Travers, 1901; Cromme- lin, 1910.
O ²	Bally, 1910.	Bally et Don- nan, 1902.	Mathias et Kam. Onnes, 1910.	Wroblewski, 1885; Olszewski, 1885.
Cl ²	Knietsch, 1890	<i>Idem.</i>	Mathias, 1904.	Dewar, 1884; Knietsch, 1890.
SO ²	Regnault, 1862.	Lange, 1899.	Caillaetet et Mathias, 1887.	Briner, 1906; Car- doso, 1910.
NH ³	Davies, 1907 ⁽²⁾ .	Lange, 1898.	Mathias, 1904.	Dewar, 1884; Vin- cent et Chappius, 1886.
CO.....	Bally et Donnan, 1902.	<i>Idem.</i>	Natanson.	Wroblewski, 1883; Olszewski, 1889.
CS ²	Regnault, 1862; Battelli, 1890.	Buff, 1865.	Natanson ⁽³⁾ .	Hannay, 1882; Bat- telli, 1890.
SnCl ⁴	Young, 1910.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
H ² O.....	Schell et Hense, 1910; Nernst, 1910; Wisbe, 1903.	Thiesen, 1904.	Davies, 1909.	Battelli, 1890; Cail- letet et Colar- deau, 1891; Hol- born et Bau- mann, 1910 ⁽⁴⁾ .
Acétone.....	Regnault.	Zander, 1884.	Mathias, 1904.	Sajotchewski, 1879.
Orthocresol.....	Kahlbaum, 1898.	Pinette, 1888.		Guye et Mallet, 1902.
Alcool méthylique.	Young, 1910.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
Alcool éthylique...	»	»	»	»
Alcool propylique normal.....	»	»	»	»
Aniline.....	Kahlbaum, 1898.	Kopp, 1856.	Mathias 1904.	Guye et Mallet, 1902.
Benzonitrile.....	»	»	»	»

(¹) L'auteur donne la pression critique située dans l'intervalle 13^{atm}.4 — 15^{atm}; le coefficient $\frac{R\theta}{\Pi b}$ a été calculé en faisant $\Pi = 14,2$.

(²) Les déterminations de cet auteur concordent avec celles de Pictet et de Regnault.

(³) Tiré des expériences de Battelli.

(⁴) Le dernier rapport pour l'eau (Tableau précédent) est déduit des données de ces auteurs.

En résumé, 7 corps normaux et 12 autres corps donnent pour le rapport $\frac{R_0}{\Pi b} = 13,84$ une concordance du $\frac{1}{70}$.

3 corps normaux et 3 autres corps concordent au $\frac{1}{30}$ (rappelons de C^6H^5Br ne concorde qu'au $\frac{1}{20}$).

A cause de l'incertitude sur les valeurs exactes des constantes critiques 5 corps (H^2 , N^2 , A , NH^3 , CS^2) donnent une concordance difficilement appréciable mais très probablement supérieure au $\frac{1}{20}$.

Les alcools, l'aniline, le benzonitrile, l'eau, corps nettement polymérisés, s'écartent de la moyenne précédente.

Toutefois, l'écart relatif demeure inférieur au $\frac{1}{10}$ sauf pour l'eau, l'alcool méthylique et le benzonitrile qui sont fortement polymérisés.

Le chlore, enfin, semble s'écarter suffisamment de la valeur 13,84 pour pouvoir être classé parmi les corps polymérisés.

Si maintenant nous considérons le rapport $\frac{V_c}{b}$ nous constatons immédiatement, que, pour les gaz difficilement liquéfiables, la moyenne doit être fixée vers la valeur 3,95, la concordance est alors, sauf pour l'hydrogène, au moins du $\frac{1}{20}$.

Pour les autres corps, la moyenne adoptée est 3,65, ainsi que je l'ai établi pour les corps normaux.

7 corps normaux et 7 autres corps donnent une concordance du $\frac{1}{70}$.

4 corps normaux et 10 autres corps, dont l'eau et l'alcool méthylique donnent une concordance minimum du $\frac{1}{25}$.

(Rappelons que la concordance est du $\frac{1}{20}$ pour C^2H^5Br).

Enfin seuls, le chlore, le sulfure de carbone, les alcools éthyliques et propylique s'éloignent nettement de cette moyenne.

La règle que nous avons énoncée précédemment pour les relations entre le covolume b et les constantes critiques s'étend donc à un grand nombre de corps.

Cette règle permet donc de calculer pour un grand nombre de corps, soit la pression critique (connaissant la température critique) soit le volume critique.

Elle peut donner, en particulier, avec une assez grande précision, la pression critique.

En effet, de toutes les données nécessaires au calcul du covolume b , la moins précise (et celle dont la variation a la plus grande influence), est la chaleur moléculaire d'idéalisation.

Soient π_1 et π_2 les tensions d'expansibilité ⁽¹⁾ aux températures absolues 290° et 310°; la valeur moyenne de $\mathcal{L}$ entre ces deux températures (en première approximation valeur de $\mathcal{L}$ à 300°) est donnée par la relation

$$\log \frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{E\mathcal{L}}{R} \left(\frac{1}{290} - \frac{1}{310} \right) = \frac{E\mathcal{L}}{R} \times 0,000222.$$

Si nous commettons une erreur du $\frac{1}{100}$ sur le rapport $\frac{\pi_2}{\pi_1}$ l'erreur absolue sur $\frac{E\mathcal{L}}{R}$ est égale à $\frac{1}{0,0222}$.

Soient, d'autre part, $b = 75\text{cm}^3$, $V = 100\text{cm}^3$, nous avons vu que l'on a

$$\Delta b = \frac{(V-b)^2}{2V-b} \frac{E\Delta\mathcal{L}}{RT},$$

et l'erreur absolue sur b est alors

$$\Delta b = \frac{25^2}{125} \times \frac{1}{0,0222 \times 300} = \frac{5}{6,66},$$

et l'erreur relative

$$\frac{\Delta b}{b} = \frac{5}{6,66 \times 75} = \frac{5}{500} = \frac{1}{100}.$$

Or b donne le rapport $\frac{\theta}{\Pi}$ au $\frac{1}{70}$ nous voyons donc que, même en additionnant les erreurs, nous obtiendrons ce rapport au $\frac{1}{40}$ près ⁽²⁾.

Pour l'éther éthylique on aura

$$\frac{R\theta}{\Pi} = 13,84 \times 95,45 = 1321.$$

$$\frac{\Pi}{\theta} = 0,0621. \quad (3)$$

(1) Pour le calcul de ces tensions, il est nécessaire de connaître la pression critique; on peut la calculer avec une approximation très suffisante par l'une des méthodes déjà connues.

(2) Même en admettant que b ne donne le rapport $\frac{\theta}{\Pi}$ qu'au $\frac{1}{30}$ nous obtiendrons la précision du $\frac{1}{23}$.

(3) Π en atmosphères.

Les autres méthodes donnent

$$\frac{\Pi}{\theta} = 5,62 \frac{D(1+KT)}{M} = 5,62 \frac{0,7362 \times (1 + 0,001513 \times 273)}{74} = 0,0649,$$

$$\frac{\Pi}{\theta} = \frac{1,8D}{M \frac{n^2-1}{n^2+2}} = \frac{1,8 \times 0,7078 \times (1,35^2 + 2)}{74 \times (1,35^2 - 1)} = 0,08,$$

$$\frac{\Pi}{\theta} = \frac{1}{0,1176 M \nu} = \frac{0,6965}{0,1176 \times 74} = 0,0802,$$

M poids moléculaire — D densité — T température absolue — K coefficient de dilatation — n indice de réfraction — ν volume spécifique au point d'ébullition.

Les déterminations expérimentales directes de Young donnent enfin :

$$\frac{\Pi}{\theta} = 0,07623,$$

assez voisin des deux derniers résultats.

Peut être pourrait-on en conclure que l'éther n'est pas un corps normal et qu'il ne vérifie la relation I que par suite d'une coïncidence.

Pour le bromure d'éthyle on obtient, en appliquant la règle précédente

$$\frac{\Pi}{\theta} = 0,1109$$

qui concorde suffisamment avec les résultats des autres méthodes (1).

CHAPITRE III.

LA COMPRESSIBILITÉ DES LIQUIDES.

La détente adiabatique des liquides. — On peut définir deux coefficients de compressibilité des corps :

1° Le coefficient de compressibilité isothermique :

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

(1) Page 55.

2° Le coefficient de compressibilité adiabatique

$$\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_Q;$$

c'est ce dernier qui intervient dans le calcul de la vitesse du son dans le corps considéré.

Jusqu'ici, du moins à ma connaissance, on n'a déterminé expérimentalement, que le premier de ces coefficients (1).

Dans la suite de ce travail, j'ai dû étudier la compressibilité de liquides sur lesquels les diverses tables de constantes que j'ai pu consulter donnaient peu de détails ou des renseignements contradictoires.

Il me fallait déterminer au *voisinage de la pression atmosphérique* (entre 1^{atm} et 2^{atm} par exemple) le coefficient β .

Si l'on prend pour unité de pression l'atmosphère, l'ordre de de grandeur de β est de 10^{-4} ; il faut donc, pour obtenir β avec assez de précision apprécier des variations de volume égales au millionième (10^{-6}) de celui-ci. Or le coefficient de dilatation des liquides est 10^{-3} environ; il est donc, avant tout, nécessaire de maintenir la température constante au $\frac{1}{1000}$ de degré près.

La construction d'un tel thermostat est extrêmement difficile.

Seul Bartoli, je crois (2), a opéré dans les conditions de température posées précédemment et cela d'une façon extrêmement simple: son thermostat était un grand récipient contenant une dizaine de litres d'eau, il opérait de plus à la température ambiante. Les variations de température ne sont alors qu'extrêmement lentes et inappréciables, pendant la durée d'une expérience. Toutefois, la température de l'expérience ne peut être choisie *a priori*.

Aussi me suis-je proposé de déterminer le coefficient de compressibilité adiabatique.

Ce coefficient connu, on peut calculer β

$$\beta = \gamma + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_Q;$$

(1) Toutefois, quelque temps après mes déterminations parues aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1913, t. CLVI, p. 1070 et 1978, Tyrer a publié (*Chem. Soc.*, t. CIII, 1913, p. 1675) un travail sur la compressibilité adiabatique des liquides.

(2) *Rendiconti del Reale Ist Lombardo* (Bologna), 2^e série, t. XXVIII et XXIX, 1896.

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_Q$ est le coefficient différentiel, lors d'une compression adiabatique, de la température par rapport à la pression. C'est l'élévation de température produite par une compression de 1^{atm} à 2^{atm} .

$$(2) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_Q = \frac{T}{ECD} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1)$$

C, Chaleur spécifique à pression constante,

D, Densité.

D'où enfin

$$\beta = \gamma + \frac{T}{ECD} \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2.$$

L'appareil dont je me suis servi est un ballon de verre A (600^{cm} environ) auquel s'ajuste, par un rodage, un tube de verre B bien calibré et divisé en millimètres; le volume compris entre deux divisions est de 1^{mm}³,6 environ; on apprécie facilement le $\frac{1}{4}$ de millimètre, soit environ la 1.500.000^e partie du volume total ou encore le coefficient γ à $0,7 \times 10^{-6}$ près.

Le ballon est placé à l'intérieur de deux hémisphères de cuivre C₁ et C₂ dont les bords sont munis d'ailes plates circulaires D; un disque annulaire E, en cuir placé entre ces ailes, fait joint (*fig. 4*).

Enfin les deux hémisphères sont solidement fixés l'un à l'autre par serrage des ailes entre deux anneaux plats F, en fer, réunis par des boulons G.

La calotte de cuivre supérieure est munie, à son sommet, d'un goulot H dont le diamètre croît *très légèrement* avec la hauteur.

A ce goulot est fixé à l'aide d'un bon bouchon de liège I, un manchon de verre J qui entoure le tube gradué B.

Le bouchon et le manchon de verre sont maintenus en place; le premier par une corde s'appliquant sur la surface du bouchon et

(1) En effet, dans une compression adiabatique, on a

$$dQ = CVD dT - h dP = 0,$$

et, en remplaçant h par sa valeur,

$$CVD dT - \frac{T}{E} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_R dP = 0;$$

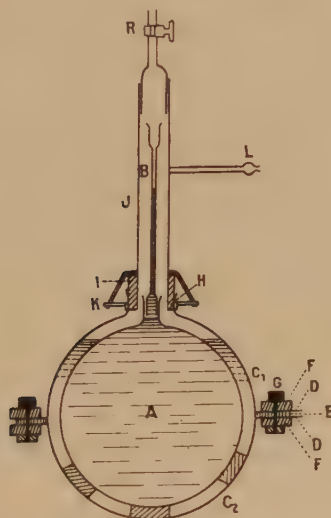
d'où

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T}{ECD} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

attachée à des oreilles K soudées au goulot H, le second par un support à pince.

Enfin, le manchon est fermé à sa partie supérieure par un *gros* robinet R, de laiton (fixé au golaz); d'autre part, à l'aide d'un ajustage L, il communique avec un robinet à trois voies relié à son tour

Fig. 6.



à une pompe à bicyclette et à un manomètre à mercure. Ces diverses parties communiquent entre elles soit, par des tubes de caoutchouc à vide, soit par des tubes de caoutchouc ordinaires enrobés dans une mèche cylindrique de lampe à huile.

Les deux branches du manomètre sont reliées par une partie étroite. De cette façon, lors de la détente brusque, le niveau du mercure s'égalise dans les deux branches lentement et sans à-coups.

La technique de l'opération est la suivante :

Détermination à la température ambiante : Le ballon de verre est rempli avec précaution du liquide à étudier, en évitant avec soin toute bulle d'air.

Il est ensuite placé à l'intérieur des deux hémisphères de cuivre que l'on emplit, soit avec de l'eau, soit préférablement, avec le liquide considéré.

S'il y a lieu, on attend que l'équilibre de température soit suffi-

samment établi, puis on munit le ballon de son tube gradué. Le niveau du liquide est amené dans la partie graduée du tube. Le manchon de verre mis en place, le robinet de laiton R étant fermé, on fait communiquer, à l'aide du robinet à 3 voies, l'appareil, à la fois, avec la pompe et le manomètre.

On élève la pression jusqu'à 2 atmosphères environ, puis la communication avec la pompe est supprimée.

Simultanément, on note la hauteur du mercure dans le manomètre, ouvre, brusquement, le robinet de laiton R et détermine la dénivellation *immédiate* du liquide.

Cette dénivellation correspond à une détente depuis une pression égale à la somme des pressions respectives de l'atmosphère et du mercure dans le manomètre jusqu'à la pression atmosphérique.

Si n est le nombre de millimètres mesurant la dénivellation, H_0 la hauteur du mercure dans le manomètre (ramenée à 0°) K le rapport du volume d'une division au volume du ballon (¹), on a immédiatement

$$\gamma_{\text{apparent}} = K n \frac{76}{H_0}.$$

Chaque détermination du coefficient apparent de compressibilité adiabatique est la moyenne de 7 expériences environ. Dans le cas où le ballon est *plongé dans le liquide étudié*, les échanges de température sont réduits au minimum.

En effet, l'abaissement de température produit par la détente est le même à l'intérieur et à l'extérieur du ballon.

L'expérience montre toutefois que les résultats obtenus ne sont pas faussés quand le liquide extérieur au ballon est l'eau *dont la température varie extrêmement peu du fait de la détente*.

Voici, en effet, les résultats obtenus avec la benzine à $21^\circ,7$:

Bain de benzine :

$$\gamma_{\text{apparent}} = 66,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,7,$$

Bain d'eau :

$$\gamma_{\text{apparent}} = 64,6 \cdot 10^{-6} \pm 1,8.$$

Les deux résultats concordent aux erreurs d'expérience près.

Il n'en est pas de même quand la sphère de cuivre étant vide de

(¹) Ce rapport ne dépend pas de la température.

tout liquide, le ballon est entouré d'air. Ce dernier se refroidit considérablement dans la détente, et les résultats sont faussés.

Avec le manolate d'éthyle à 24°, 8. les résultats obtenus sont les suivants :

Bain de liquide :

$$\gamma \text{ apparent} = 55,6 \pm 0,6 \cdot 10^{-6},$$

Bain d'air :

$$\gamma \text{ apparent} = 60,5 \pm 0,6 \cdot 10^{-6},$$

L'air refroidit le verre du ballon, celui-ci se contracte, γ apparent est augmenté; d'ailleurs, le refroidissement du verre se transmet au liquide intérieur et le niveau de ce dernier, après avoir atteint, brusquement, une hauteur maximum, baisse aussitôt de 3 millimètres environ.

La valeur du coefficient apparent de compressibilité tombe alors à 5110^{-6} environ.

Il faut faire subir au coefficient apparent, ainsi déterminé, la correction due à la variation de volume du ballon.

Si b est le coefficient de compressibilité isothermique du verre du ballon, a son coefficient de dilation cubique, le terme de correction précédent est additif et égal à

$$b - a \frac{dT}{dP}.$$

Le verre, pendant la détente, *se refroidit moins que le liquide* (pour les solides, le coefficient différentiel $\left[\frac{\partial T}{\partial P} \right]_Q$ est toujours très faible).

La correction est donc comprise entre les valeurs.

$$b \text{ et } b - a \frac{T}{EcD} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

En prenant la moyenne de ces deux expressions et en posant $a = 2 \cdot 10^{-5}$, nous pouvons adopter comme correction la valeur

$$b - 10^{-5} \frac{T}{EcD} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

D'ailleurs, l'ordre de grandeur du dernier terme est en général $0,5 \cdot 10^{-6}$ à la limite du degré de précision de la méthode.

La correction précédente est donc parfaitement acceptable.

Il reste à déterminer le coefficient b . Dans ce but, j'ai déterminé le coefficient apparent de compressibilité adiabatique du mercure ⁽¹⁾.

Ce liquide ne mouillant pas le verre, il est difficile, dans le remplissage, d'éviter les bulles d'air.

J'ai employé le dispositif suivant : le ballon est d'abord rempli d'eau, puis le mercure y est introduit à l'aide d'un entonnoir à douille effilée. L'eau mouillant le verre et les quelques gouttes d'eau qui ont pu rester n'influent pas sur les résultats; en effet, *même en supposant qu'il restât ainsi 1^{cm} d'eau*, l'erreur commise sur γ serait inférieur à 0,1 10⁻⁶.

Le résultat obtenu a été :

	γ apparent = 1,3 10 ⁻⁶ .
En admettant	$\beta = 3,7$ 10 ⁻⁶ (Amagat)
	$\alpha = 1,8$ 10 ⁻⁴
	$c = 0^{\text{cal}}$, 0333.

On trouve

$$\gamma \text{ calculé} = 3,2 \text{ } 10^{-6}.$$

D'où

$$b = 1,9 \text{ } 10^{-6}.$$

ou, aux erreurs d'expérience près,

$$b = 2 \text{ } 10^{-6}.$$

Détermination à 0°. — Précédemment, nous avons vu que les résultats ne sont pas faussés quand la température du liquide extérieur au ballon reste sensiblement constante pendant la détente.

A fortiori, il en sera de même quand la température du milieu dans lequel l'appareil est plongé reste constante, ce milieu au lieu d'être isolant comme l'est sensiblement l'air fût-il parfaitement conducteur et de grande capacité calorifique.

Aussi suffit-il d'entourer directement l'appareil de glace fondante.

Même en opérant de cette façon, l'équilibre de température est extrêmement long à atteindre. Après plusieurs heures, la température du liquide à l'intérieur du ballon est encore supérieure de quelques dixièmes de degré au 0.

(1) La sphère de cuivre était vernie intérieurement afin de la protéger contre l'action du mercure, le ballon plongeait dans un bain de mercure.

Toutefois, après un contact d'une heure à une heure et demie, l'équilibre est suffisamment établi pour ne gêner en rien les mesures; le déplacement continu du niveau du liquide dans le tube gradué est alors très lent.

C'est ce que montrent les résultats suivants obtenus pour le bromure d'éthyle, soit en plaçant l'appareil dans une atmosphère à 0° [milieu relativement isolant] ⁽¹⁾, soit en mettant directement l'appareil en contact avec la glace fondante.

Atmosphère à 0° :

$$\gamma_{\text{apparent}} = 73,8.10^{-6} \pm 1,8 \text{ temp. du liquide } 1^{\circ}.$$

Glace fondante

$$\gamma_{\text{apparent}} = 73,5.10^{-6} \pm 0,5 \text{ temp. du liquide } 0^{\circ}, 4.$$

Détermination à une température quelconque. — L'appareil est placé dans un thermostat constitué par une grande marmite en fonte contenant de l'eau. Un agitateur mû par un moteur électrique égalise la température de bain. Le chauffage se fait au gaz. Un régulateur de température fixe cette dernière à $\frac{1}{10}$ degré près.

Cette constance à $\frac{1}{10}$ de degré près est suffisante.

En effet, les variations du niveau du liquide dans le tube gradué dues aux variations de la température, sont de 40^{mm} au maximum (le niveau du liquide peut donc demeurer constamment dans la partie graduée du tube), de plus, elles sont assez lentes pour ne pas gêner les mesures.

J'ai obtenu les résultats suivants :

(¹) L'appareil était placé dans un récipient en cuivre fermé par un couvercle laissant passer le manchon de verre et le tube gradué; ce récipient était entouré de glace fondante. Quand les températures du liquide de l'appareil et de l'atmosphère qui l'entoure ne diffèrent que d'un degré environ, le refroidissement est d'une lenteur telle qu'on peut dire que, pratiquement, l'équilibre de température est atteint à l'intérieur de l'appareil.

Corps.	Température.	$\gamma \cdot 10^6$.	$\beta \cdot 10^6$ calculé.	$\beta \cdot 10^6$ déterminé antérieurement.
Eau.....	11°,8	46,7 $\pm$ 0,5	46,8	49,7 Amagat.
Tétrachlorure de carbone.....	0°,4 23°,8	62,3 $\pm$ 0,8 76 $\pm$ 2	90,5 109	
Sulfure de carbone.	0°,4 23°,5	50,3 $\pm$ 1,3 63,2 $\pm$ 1,5	78,6 98	78 Colladon et Sturm.
Isopentane.....	0°,4 23°,3	136 $\pm$ 2,5 171,5 $\pm$ 2,5	180,4 225,4	
Cyclohexane.....	25°	84,5 $\pm$ 2	111,2	
Benzine.....	12°,1 21°,7 48°,5	60 $\pm$ 0,5 67,7 $\pm$ 0,7 86,2 $\pm$ 0,7	87,5 97,2 121,6	87,6 Amagat. 92,2 Suchodoski. 110 Puggliano et Palazzo.
Toluène.....	0°,5 23°,2	58,7 $\pm$ 2 69,3 $\pm$ 2	78 93,1	118,3 Suchodoski. 77 Paggliano et Palazzo. 89,3 Paggliano et Palazzo.
Chloroforme.....	0°,3 23°,8	59,5 $\pm$ 2 70,5 $\pm$ 1	82,4 103,5	76,7 Grimaldi. 101,6 »
Bromure d'éthyle..	0°,4 23°	75,2 $\pm$ 1 90,7 $\pm$ 2	111,7 135,5	124,5 Suchodoski.
Iodure de méthyle ⁽¹⁾	0°,7 20°,9	55 $\pm$ 1,3 64,8 $\pm$ 0,6		
Iodure d'éthyle....	0°,4 24°,4	60,3 $\pm$ 1,5 71,3 $\pm$ 2	82,4 100,5	
Acétate de méthyle.	0°,3 23°,2	66 $\pm$ 1 82 $\pm$ 2	90,6 113,5	
Acétate d'éthyle...	0°,2 22°,9	70,3 $\pm$ 0,8 85,6 $\pm$ 1,3	94,2 116,2	
Oxalate d'éthyle...	0°,8 22°,7	50 $\pm$ 1 57 $\pm$ 1,5	66 75	
Malonate d'éthyle..	0°,9 24°,8	48,2 $\pm$ 1 57,2 $\pm$ 0,6		

(1) A cause de leur grande densité et de leur faible viscosité, j'ai constaté un amortissement insuffisant dans le cas du mercure et des iodures d'éthyle et de méthyle. Lors de la détente, le liquide, au lieu d'atteindre immédiatement sa nouvelle position, oscille *un instant* autour de cette position d'équilibre; l'amplitude de l'oscillation est d'ailleurs très faible.

COMPRESSIBILITÉ DES LIQUIDES NORMAUX OU QUASI NORMAUX.

Dans le Chapitre précédent, j'ai montré que la relation I

$$\log \pi = \log \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{E' + PV - RT}{RT}$$

est sensiblement vérifiée pour un certain nombre de liquides (que j'ai appelés normaux) *pris à différentes températures et à la pression atmosphérique.*

On peut se demander si la constance du covolume b est encore satisfaite lorsque, *faisant varier la pression, on maintient la température constante.*

Différencions la fonction précédente, la température restant constante. On obtient

$$\begin{aligned} \frac{V dP}{RT} = & - \frac{1}{V-b} \left[\frac{\partial(V-b)}{\partial P} \right]_T dP - \frac{b}{(V-b)^2} \left[\frac{\partial(V-b)}{\partial P} \right]_T dP \\ & + \frac{1}{V-b} \left(\frac{\partial b}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{RT} \end{aligned}$$

U : énergie moléculaire du liquide

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = -P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - Eh = PV\beta - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

D'où

$$\begin{aligned} \frac{V}{RT} = & \left[\frac{V^2}{(V-b)^2} + \frac{PV}{RT} \right] \beta + \frac{2V-b}{(V-b)^2} \left(\frac{\partial b}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{R} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \left(\frac{\partial b}{\partial P} \right)_T = & \frac{(V-b)^2}{2V-b} \left[\frac{V}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] - \left[\frac{V^2}{2V-b} + \frac{PV}{RT} \frac{(V-b)^2}{2V-b} \right] \beta. \end{aligned}$$

Si nous appliquons cette relation à la benzine prise à la température centigrade 12°, 1, on obtient

$$\left(\frac{\partial b}{\partial P} \right)_{12^\circ, 1} = 0,0098 \quad (1).$$

Le covolume augmente avec la pression. L'accroissement est même assez rapide : il suffit d'une compression de 20^{atm} pour que le volume croisse de 0^{cm}³, 2; b croît plus rapidement que le volume moléculaire

(1) Unité de pression : l'atmosphère.

ne diminue; en effet,

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{12^{\circ},1} = 0,0077.$$

Pour que la constance du covolume b fut vérifiée, il faudrait avoir

$$\beta = \frac{\frac{V}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{V^2}{(V-b)^2} + \frac{PV}{RT}}.$$

C'est-à-dire, en acceptant pour les divers termes (hormis β) les valeurs déduites de l'expérience, il faudrait avoir

$$\beta = 10^{-6} 222,2,$$

au lieu de

$$\beta = 10^{-6} 87,5$$

ainsi que je l'ai obtenu expérimentalement.

De même on obtient pour la benzine, à $21^{\circ},7$ et $48^{\circ},5$ respectivement,

$$\left(\frac{\partial b}{\partial P}\right)_{21^{\circ},7} = 0,0104,$$

$$\left(\frac{\partial b}{\partial P}\right)_{48^{\circ},5} = 0,0128.$$

Le coefficient différentiel du covolume par rapport à la pression croît rapidement avec la température. Si donc on porte la pression à une valeur fixe suffisamment haute, les nouvelles valeurs obtenues pour b à *diverses températures* ne sont plus sensiblement constantes : elles croissent avec la température.

Il suffit d'une pression de 100^{atm} pour que de $12^{\circ},1$ à $48^{\circ},5$ la pression restant constante, le covolume b croisse de $0^{\text{cm}^3},3$.

La constance de b quand la température varie, la pression restant constante, n'est donc sensiblement vérifiée que dans un intervalle de pression assez restreint.

Pourtant, cette infirmation de la relation I ne doit pas nous faire rejeter cette expression.

Sa vérification, à la pression ordinaire, dans un assez large intervalle de température, pour un certain nombre de corps, est une preuve de son exactitude (approchée, sinon absolue); une seconde preuve est la connexion que cette relation nous a permis d'établir,

pour un grand nombre de corps, entre le covolume b et les constantes critiques.

Peut-être, pourrait-on expliquer cette vérification de la formule I dans le seul voisinage de la pression atmosphérique de la façon suivante :

L'expression donnant la tension d'expansibilité du fluide normal peut être mise sous la forme

$$(III) \quad \log = \log \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{E_c + PV - RT}{RT} + \frac{A}{RT}$$

A étant un terme de correction qui s'annulerait rapidement dès qu'on s'écarte de l'état très condensé du fluide.

Ce terme A correspondrait à l'apparition, à l'état condensé, d'une nouvelle grandeur physique venant s'ajouter aux grandeurs qui caractérisent l'état interne du fluide : la force vive des molécules (à laquelle correspond le terme RT , c'est-à-dire la constante R), son covolume b et sa pression interne K .

M. Brillouin ⁽¹⁾ met en particulier en doute que, *dans un milieu de grande densité, les forces vives des molécules jouissent seules des propriétés de la température absolue*, c'est-à-dire que l'on ait

$$\Sigma mu^2 = 3RT.$$

En effet, les molécules ne sont plus animées d'un mouvement de translation, mais, à cause des chocs très nombreux, d'un mouvement vibratoire autour d'une position moyenne; ce point moyen se déplaçant lui-même, mais lentement, comparativement au mouvement des molécules dans les gaz dilués.

A l'aide de considérations thermodynamiques et cinétiques dans le détail desquelles je ne puis entrer ici, M. Brillouin arrive à cette conclusion *qu'il est impossible, dans un fluide de grande densité, que la force vive moyenne des molécules soit proportionnelle à la température absolue.*

Nous avons supposé précédemment que le terme correctif A s'annule rapidement quand le volume croît; en particulier, il doit être nul à la limite de possibilité de l'état liquide (c'est-à-dire quand on atteint le minimum de l'isotherme de Van der Waals).

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XVIII, 1909, p. 387.

Si l'on désigne par P_m la pression minimum possible à la température considérée, l'écart entre la valeur exacte du covolume et sa valeur calculée en appliquant la relation I au liquide pris à la pression atmosphérique est égal à

$$\Delta b = \int_{P_m}^1 \left(\frac{\partial b}{\partial P} \right)_T dP,$$

$\left[\frac{\partial b}{\partial P} \right]_T$ étant le coefficient différentiel de pression du *covolume* calculé.

Lorsque la température s'élève, la pression minimum possible croît (P_m étant négatif, sa valeur absolue diminue), par conséquent, l'intervalle d'intégration diminue.

Nous avons vu d'autre part, dans le cas de la benzine, que le coefficient $\left[\frac{\partial b}{\partial P} \right]_T$, déterminé à la pression atmosphérique, croît avec la température; il est donc possible qu'il y ait compensation dans une certaine mesure et que la valeur de l'intégrale précédente varie peu avec la température.

J'ai effectué quelques déterminations numériques, sans oublier, toutefois, tout ce qu'elles contiennent d'arbitraire.

Pour calculer en première approximation la valeur de la pression minimum P_m , nous pouvons admettre la validité de l'équation de Van der Waals et prendre pour valeurs des constantes a et b celles tirées de la pression et de la température critiques.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Corps.	Température.	Pression minimum.	$\left[\frac{\partial b}{\partial P} \right]_T$.	$\left[\frac{\partial b}{\partial P} \right]_T (1 - P_m)$.
	0	^{atm}		
Isopentane.....	0,4	— 87	0,0278	2,44
	23,3	— 67	0,0334	2,24
Benzine.....	12,1	— 186	0,0098	1,83
	21,7	— 174	0,0104	1,82
	48,5	— 139	0,0128	1,79
Bromure d'éthyle.....	0,4	— 172	0,0116	2,01
	23	— 138	0,0132	1,83

Nous constatons que la valeur de l'écart Δb est assez faible, tout au moins pour des températures qui ne sont pas trop basses.

Si nous admettons que le coefficient $\left[\frac{\partial b}{\partial P} \right]_T$ varie linéairement avec

la pression (en réalité, il doit diminuer d'autant plus rapidement que nous sommes plus rapprochés de la limite de l'état liquide) nous aurons pour l'isopentane à 0°,

$$\Delta b = 1^{\text{cm}^3}, 2$$

Enfin, remarquons que $\left[\frac{\partial b}{\partial P}\right]_T$ est, en première approximation, inversement proportionnel à l'intervalle d'intégration (cela est particulièrement bien vérifié par la benzine).

Si, pour un même corps, l'allure de la courbe, donnant, à température constante, $\left[\frac{\partial b}{\partial P}\right]_T$ en fonction de la pression externe, change peu avec la température (si par exemple, seule l'échelle change pour les graphiques la représentant), la valeur de l'intégrale variera faiblement avec la température.

En admettant encore que $\left[\frac{\partial b}{\partial P}\right]$ varie linéairement avec la pression, on aura, dans le cas de l'isopentane (le plus défavorable)

$$\Delta b_{0,4} = 1^{\text{cm}^3}, 22,$$

$$\Delta b_{23,3} = 1^{\text{cm}^3}, 12.$$

Soit une variation de $0^{\text{cm}^3}, 1$ pour 23°. En supposant que cette variation se maintienne pour les autres températures, le Tableau I donné dans le Chapitre précédent devrait être modifié comme il suit :

Température...	—30°	—20°	0°	20°	40°
Covolume $b...$	81,97	82,01	82,03	81,93	81,70

donnant jusqu'au voisinage de 40° $b = 81^{\text{cm}^3}, 9 \pm 0, 1$.

Pour la benzine, l'écart reste constant et égal à $0^{\text{cm}^3}, 9$ depuis 10° jusqu'à 50°, en supposant qu'il en reste ainsi au-dessus de 50°, on a alors, jusqu'à 60°,

$$b = 68^{\text{cm}^3}, 3 \pm 0, 1.$$

Rappelons toutefois que les calculs précédents sont tirés de données numériques arbitraires et qu'ils n'ont d'autre valeur que d'indiquer, assez grossièrement d'ailleurs, le sens et la grandeur de l'erreur commise en appliquant, sans correction, la formule I aux liquides étudiés dans le chapitre précédent.

Faute de pouvoir intégrer depuis un volume suffisamment grand

(pour que la relation I soit vérifiée exactement) jusqu'au volume du liquide à la pression atmosphérique, le terme correctif A ne peut être calculé.

J'ai déterminé toutefois son coefficient différentiel de pression.

Par différenciation de la relation III on obtient, en admettant que le covolume varie extrêmement peu avec la pression

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T = V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left[\frac{RTV^2}{(V-b)^2} + PV \right] \beta,$$

où, PV étant négligeable devant $\frac{RTV^2}{(V-b)^2}$,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T = V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{RTV^2}{(V-b)^2} \beta.$$

J'ai obtenu le Tableau suivant :

Corps.	Température.	Pression interne.	$\left[\frac{\partial A}{\partial P}\right]_T$.
	0.	atm	
Acétate de méthyle.....	0,3	1483	52,16
	23,2	1378	56,33
Acétate d'éthyle.....	0,2	1439	48,97
	22,9	1315	57,72
Benzine.....	12,1	1242,5	73,38
	21,7	1217,3	73,69
	48,5	1153	77,91
Bromure d'éthyle.....	0,4	1157	64,10
	23	1123	66,48
Tétrachlorure de carbone.....	0,4	1066,5	83,97
	23,8	1024	87,77
Cyclohexane.....	25	967,5	97,28
Isopentane.....	0,4	755	100,83
	23,3	720	107,25

Il m'a été impossible de tirer de ce Tableau une conclusion générale reliant le coefficient $\left[\frac{\partial A}{\partial P}\right]_T$ aux grandeurs caractérisant l'état interne du fluide (covolume, pression interne, etc.).

Tout au plus, peut-on remarquer que $\left[\frac{\partial A}{\partial P}\right]_T$ tend à décroître quand la pression interne augmente.

Enfin remarquons que, *pour tous les corps étudiés*, le coefficient

de compressibilité β est inférieur à

$$\frac{(V - b^2)}{RTV} = \frac{V - b}{V} \frac{1}{P + K},$$

qui serait le coefficient que l'on obtiendrait dans le cas d'un fluide dont l'équation serait

$$(P + K)(V - b) = RT,$$

et dont la pression interne K ne varierait pas avec le volume.

Le Tableau suivant donne le rapport du coefficient de compressibilité β à la valeur calculée $\frac{(V - b)^2}{RTV}$, c'est-à-dire

$$n = \beta \frac{RTV}{(V - b)^2}.$$

Corps.	Isopentane.		Cyclohexane.	Benzine.		
Température.	⁰ 0,4	⁰ 23,3	⁰ 25	⁰ 12,1	⁰ 21,7	⁰ 48,5
n	0,519	0,563	0,463	0,509	0,531	0,565
Bromure d'éthyle.		Chlorobenzène.		Éther ordinaire (1).		
⁰ 0,4	⁰ 23	⁰ 13,3	⁰ 35,4	⁰ 13,5	⁰ 25,4	
0,486	0,529	0,584	0,517	0,570	0,581	
Tétrachlorure de carbone.		Acétate d'éthyle.		Acétate de méthyle.		
⁰ 0,4	⁰ 23,8	⁰ 0,2	⁰ 22,9	⁰ 0,3	⁰ 23,2	
0,433	0,456	0,811	0,813	0,703	0,726	

Nous constatons donc que, pour les corps normaux étudiés, en adoptant pour n la valeur 0,52, la relation

$$\beta = 0,52 \frac{(V - b)^2}{RTV}$$

nous permet de calculer *a priori* le coefficient de compressibilité, mais avec une approximation du $\frac{1}{9}$ seulement.

Cette règle, quoique peu précise, permet cependant d'obtenir une

(1) Les compressibilités adoptées sont celles établies par M. Amagat (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIX, 1893, p. 68 et 505.)

valeur approchée de la compressibilité dans le cas des corps normaux.

Nous voyons que pour CCl_4 , $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{CH}_3$, corps non normaux, la règle précédente n'est plus applicable.

CONCLUSIONS.

Dans ce travail, l'emploi systématique des règles de l'équilibre osmotique nous a permis d'entreprendre une étude générale des propriétés des mélanges fluides, des mélanges liquides en particulier.

Ces mêmes règles nous ont conduits à introduire dans l'étude des fluides une nouvelle notion thermodynamique qui, nous semble-t-il, a l'avantage d'être plus accessible au chimiste que celles d'entropie, potentiel thermodynamique, etc., et de présenter d'autre part, comparativement à la notion de pression osmotique, une simplicité plus grande dans ses applications mathématiques.

En particulier, elle nous a permis de retrouver les règles, familières aux physico-chimistes, de Linebarger-Zawidzki, Duhem-Margules, Guldberg et Waage, et de montrer leur exactitude rigoureuse, et non plus seulement approchée, quand on les applique aux tensions d'expansibilité.

Dans le cas d'un fluide pur, l'expression algébrique de ces tensions, établie théoriquement pour un gaz dilué non partiellement polymérisé, a été montrée, expérimentalement, applicable à un certain nombre de liquides *pris à la pression atmosphérique*.

Nous avons admis que de tels liquides sont *normaux*, c'est-à-dire ne contiennent qu'une seule espèce de molécules identiques à la molécule simple gazeuse.

Généralisant cette hypothèse, nous avons supposé que tous les liquides normaux vérifient cette relation quand on les considère à la pression atmosphérique.

Cette vérification pourrait donc servir de critérium de la normalité d'un liquide.

Elle permet, d'autre part, de déterminer une valeur approchée, sinon exacte, du covolume de Van der Waals dans le cas des liquides normaux.

Enfin, nous avons mis au point une nouvelle méthode de détermi-

nation de la compressibilité des liquides en mesurant expérimentalement leur coefficient de compressibilité adiabatique, puis passant, par le calcul, au coefficient de compressibilité isothermique.

Les coefficients ainsi obtenus nous ont montré que l'expression, établie précédemment, de la tension d'expansibilité des liquides normaux cesse d'être applicable dès qu'on exerce sur ceux-ci une trop grande compression.

Il nous a été cependant impossible de donner aucune explication théorique *qui puisse être vérifiée quantitativement* de cette infirmation.

Fait au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences.

Montpellier, le 25 février 1914.

L. GAY.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 mai 1914,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 mai 1914,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Bromuration par catalyse.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 mai 1914,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 mai 1914,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}

54715 Quai des Grands-Augustins, 55.
